



# Revêtements polymères de canalisation de fluide : caractérisation et évolution de l'adhésion en milieu agressif

Frédérique Coeuille

## ► To cite this version:

Frédérique Coeuille. Revêtements polymères de canalisation de fluide : caractérisation et évolution de l'adhésion en milieu agressif. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002. Français. NNT : . tel-00005687

**HAL Id: tel-00005687**

**<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00005687>**

Submitted on 5 Apr 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ECOLE DES MINES DE PARIS  
Collège doctoral

*N° attribué par la bibliothèque*

|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|

# **T H E S E**

pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Ecole des Mines de Paris**  
Spécialité "Science et génie des matériaux"

présentée et soutenue par  
**Frédérique COEUILLE**

le 9 Juillet 2002

<p><b>REVÊTEMENTS POLYMERES DE CANALISATION DE FLUIDE : CARACTERISATION ET EVOLUTION DE L'ADHESION EN MILIEU AGRESSIF</b></p>
---

## **Jury**

Mr. G. VILLOUTREIX  
Mme. F. AREFI  
Mr. A. ROCHE  
Mr. D. JEULIN  
Mr. M. ROCHE  
Mr. M. MEYER  
Mr. M.E.R SHANAHAN

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse

## *Remerciements*

*L'ensemble de ce travail a été réalisé au Centre des Matériaux Pierre-Marie FOURT de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de PARIS dans le cadre d'un projet financé par la société Gaz De France.*

*Je tiens à remercier monsieur TROTTIER de m'avoir accueillie au sein du laboratoire le temps de cette recherche.*

*Je remercie plus particulièrement monsieur SHANAHAN, directeur de cette thèse, de m'avoir accordé sa confiance et son soutien tout au long de ce travail. Son flegme et sa diplomatie resteront pour moi un modèle lorsque la science s'avère insuffisante à gérer les situations difficiles auxquelles il faut parfois faire face.*

*Je remercie les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail, en particulier, monsieur VILLOUTREIX, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, madame AREFI et monsieur A.ROCHE pour avoir accepté la lourde charge de rapporteurs, mais aussi messieurs M.ROCHE, JEULIN et MEYER pour l'ensemble des remarques pertinentes faites sur ce travail.*

*Un grand merci à Yann AURIAC, 'monsieur bricole ordi.', pour son aide et ses conseils tout au long de la thèse (et même après !). Son perpétuel soucis de la mise à jour des programmes informatiques nous a permis d'effectuer de nombreux calculs de qualité !*

*Je remercie Maria BETBEDER, 'madame gémini' pour toutes les observations MEB qui illustrent ce manuscrit. Cette touche artistique du travail aura été l'occasion de tisser des liens d'amitiés durables. Je n'oublie pas non plus tous ceux qui ont participé à ce travail, de près ou de loin, et qui ont contribué à le rendre des plus agréable. Je pense en particulier à Yves FAVRY, Jean-Christophe TEISSEDER, Jean-Dominique BARTHOUT, Christophe COLIN, mais aussi à tous les autres.....la liste est longue.*

*Un remerciement tout particulier à certains de mes homologues thésards et post-doc, embarqués dans la même aventure. Angéline POULON et Caroline REGENET, mes fidèles comparses de 4 ans. Nos fou rires resteront pour moi de grands moments. Xavier BUCH pour ses conseils avisés d'ancien et son soutien, Olivier SANSEAU et son inoubliable prose du matin, Anne PIANT, dit 'maman Anne', Yann LE BASSER...et ses 'raleries'..., Antoine GUIU, mon collègue d'épluchage.....et tous les autres.....*

*D'autres personnes ont contribué à ce travail. Je tiens à remercier tout particulièrement Elisabeth LOUF-DESTRUHAUT et ses doigts de fée qui m'ont fait gagner un temps précieux dans la rédaction du manuscrit. J'espère que cette amitié sera inaltérable !*

*Mais aussi Alexandra et Emmanuelle BONNY, pour leur soutien moral et parfois logistique tout au long de ces presque quatre années.*

*Je voudrais enfin rassurer ma famille. Le supplice prend fin à l'issue de cette rédaction.....Un grand merci à tous pour votre compréhension et votre aide quotidienne.....*

*On garde toujours le meilleur pour la fin..... Je remercie mon mari Frédérick pour sa patience, ses conseils et sa bonne humeur immuable et je lui dédies ce travail.*

*Enfin, à Maxence et sa petite sœur, eux aussi nés en même temps que ce travail, et qui ont su m'apporter douceur et réconfort, parfois nécessaire dans cette épreuve.*



## Résumé

Ce travail s'est consacré à l'étude de l'adhésion et du comportement en vieillissement d'un revêtement polymère tri-couche assurant la protection externe des canalisations en acier.

Afin d'éviter les problèmes liés à la corrosion de ces canalisations, Gaz De France utilise deux méthodes complémentaires de protection associées:

- Une protection active électrochimique, dite protection cathodique
- Une protection passive par dépôt d'un revêtement externe.

Ce dernier se compose de trois couches polymères successivement déposées sur l'acier de type Epoxy (Ep) / Ethylène Butyl Acrylate (EBA) / Polyéthylène haute densité (PEHD).

Etant donnée la spécificité de la géométrie des échantillons, l'adhésion du revêtement a été caractérisée par un test de pelage adapté au matériau.

L'étude des échantillons neufs nous a permis de constater que l'adhésion dépendait directement de la qualité du processus de fabrication.

La durée de vie des canalisations en service étant relativement longue, nous avons travaillé en conditions sévères de vieillissement accéléré sur des échantillons « sans défauts de surface », puis sur des échantillons « avec défauts de surface ».

Les résultats de vieillissement ont montré la faiblesse de l'époxy par rapport aux couches externes d'EBA et de PEHD, bien plus perméables à l'eau.

Nous avons mis en évidence des vieillissements différents suivant le type d'échantillons testés, et observé que seuls ceux comportant des « défauts de surface » vieillissaient prématurément.

La diffusion de l'eau au sein de ces derniers a donné lieu à la mise au point d'un modèle prédictif de durée de vie qui nous a permis d'estimer un coefficient de diffusion « interfacial », ainsi qu'un temps de décollement total du revêtement en fonction des paramètres de vieillissement.

Parallèlement, des essais de vieillissement sous protection cathodique (P.C.) en milieu salin NaCl 1 g/l, ont montré à court terme que l'effet d'une température supérieure à 35°C est prédominant, et masque les effets de la P.C..

En revanche, à plus faible température et à plus long terme, il semble que cet effet s'atténue et la P.C. puisse localement limiter le décollement du revêtement.

## Abstract

This study deals with the adhesion and the ageing of an external three-layer polyethylene coating applied to buried steel pipelines.

In order to avoid corrosion of the pipe external surface, « Gaz De France » utilises two complementary methods of protection: The first is passive protection achieved by the use of an organic coating that acts as a barrier between pipe and the surrounding environment. This is supplemented by an electrochemical method known as 'Cathodic Protection' (CP), which prevents corrosion of the metal surface where it is exposed to the environment at holidays and other defects in the barrier coating.

The coating comprises three polymers, successively applied on the surface of the pipe in the following sequence :

1. A thin layer of Epoxy (Ep) is directly sprayed on the prepared metal surface.
2. An adhesive layer called Ethylene Butyl Acrylate (EBA) is extruded on this first layer of Epoxy.
3. A thick topcoat of Polyethylene (HDPE) is extruded on the EBA.

Excellent adhesion of the coating to the metal substrate is critical if the coating is to act as a long-term barrier to corrosion. Our study used a 'peel test' to characterise and quantify adhesion. This test was considered the most suitable considering the geometry and composition of our samples.

The study of samples without "surface failure" showed that the adhesion of this coating is directly dependent on the quality of the manufacturing process.

A pipeline's service lifetime can be very long (up to 50 years). Therefore we have used harsh experimental conditions to accelerate ageing on samples. Samples without "surface failure", and samples with "surface failure" were tested to make an ageing comparison.

Only samples with "surface failure" suffered premature ageing. The results showed the weakness of Epoxy compared to the other external layers (EBA and HDPE), that are much less permeable to water.

Specific water diffusion in polymers allowed us to create a predictive lifetime model, used to estimate first an interfacial coefficient of diffusion, then a delamination time, which depends on ageing parameters.

Cathodic protection tests in saline media (NaCl 1g/l) showed that temperature above 35°C prevailed on these effects of delamination.

In return, at lower temperature, this effect seems to be weakest before the effect of the PC.

---

# SOMMAIRE

---

---

## INTRODUCTION

---

## CHAPITRE 1 :

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

<b>1 LE COLLAGE STRUCTURAL</b> .....	<b>4</b>
1.1 Définition .....	4
1.2 Les théories de l'adhésion .....	4
<b>2. LE VIEILLISSEMENT</b> .....	<b>9</b>
2.1 Introduction .....	9
2.2 Vieillissement physique .....	10
2.3 Vieillissement chimique .....	12
2.4 Les phénomènes de diffusions .....	13
2.5 Identification des mécanismes de diffusion .....	17
<b>3. LA THEORIE DU PELAGE</b> .....	<b>17</b>
3.1 Analyse du pelage .....	18
3.2 Phénomènes de stick-slip .....	21
<b>4. LA PROTECTION CATHODIQUE</b> .....	<b>22</b>
4.1 Les phénomènes de dégradation .....	22
4.2 La protection contre la corrosion .....	23

## CHAPITRE 2 :

### ASSEMBLAGE TRI-COUCHE ET TECHNIQUES D'ANALYSES

---

<b>1. PRESENTATION DE L'ASSEMBLAGE TRI-COUCHE</b> .....	<b>30</b>
1.3 Le PEHD et l'EBA, des polymères semi-cristallins .....	31
1.4 L'époxy, un polymère thermodurcissable .....	35
<b>2.PROCEDE DE FABRICATION</b> .....	<b>38</b>
<b>3.PROTOCOLE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS</b> .....	<b>39</b>
3.1 Echantillons vieillis .....	39
3.2 Echantillons non vieillis .....	39
<b>4.TECHNIQUES D'ANALYSES</b> .....	<b>41</b>
4.1 Caractérisations physico chimiques .....	41
4.2 Caractérisations mécaniques .....	43
4.3 Caractérisation de surface .....	48
<b>5.CONCLUSIONS</b> .....	<b>50</b>

CHAPITRE 3 :  
CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE ET  
MECANIQUE DES POLYMERES

---

<b>1.VIEILLISSEMENT DU PEHD ET DE L'EBA</b>	<b>52</b>
1.1 Résultats des essais de gravimétrie	52
1.2 Etude de la transition vitreuse par DSC	62
1.3 Evolution des propriétés mécaniques	63
1.4 Remarques	66
<b>2.VIEILLISSEMENT DE L'EPOXY</b>	<b>66</b>
2.1 Résultats des essais de gravimétrie	66
2.2 Phénomènes de plastification	71
2.3 Observations microscopiques	72
2.4 Composition de la résine	74
2.4 Etude des processus de dégradation dans l'eau distillée	75
2.6 Evolution de la température de transition vitreuse	78
2.7 Etude des processus de dégradation en solution saline	79
<b>3.CONCLUSION</b>	<b>83</b>

CHAPITRE 4 :  
INFLUENCE DES CONDITIONS D'APPLICATION ET  
DEFAUTS DE SURFACE

---

<b>1.CARACTERISATION DES TUBES A L'ETAT INITIAL</b>	<b>86</b>
1.1 Energie de séparation et faciès de rupture	86
1.2 Analyse de l'énergie de pelage du tube 9	92
1.3 Identification des défauts de fabrication	95
1.4 Influence de la vitesse de pelage sur l'énergie de pelage	99
1.5 Cas du pelage d'un tube sans adhésif	100
1.6 Détermination de l'énergie d'adhésion globale du système	101
<b>2.VIEILLISSEMENT « SANS DEFAUTS DE SURFACE »</b>	<b>102</b>
2.1 Choix des paramètres et conditions de vieillissement	103
2.2 Vieillissement à 60°C	105
2.3 Vieillissement à 20°C dans l'eau distillée	108
2.4 Remarques sur le rôle de l'eau et de la température (sans défauts de surface)	108
<b>3.VIEILLISSEMENT « AVEC DEFAUTS DE SURFACE »</b>	<b>109</b>
3.1 Vieillissement à 35°C dans l'eau distillée	109
3.2 analyse des pelages et faciès de rupture	109
3.3 Vieillissement à 60°C dans l'eau distillée	110
3.4 Remarque sur le rôle de l'eau et de la température (avec défauts de surface)	114
<b>4.CONCLUSIONS</b>	<b>115</b>

## CHAPITRE 5 :

### INFLUENCE D'UN VIEILLISSEMENT HUMIDE SUR L'ADHESION DES REVETEMENTS

---

<b>1. MODIFICATION DE LA DIFFUSION EN FONCTION DES PARAMETRES DE VIEILLISSEMENT</b>	<b>118</b>
<b>2. MODELE DE DIFFUSION A 60°C</b>	<b>119</b>
2.1 Diffusion au travers d'une plaque mince	119
2.2 Détermination du coefficient de diffusion à « l'interface »	125
2.3 Différence de cinétique aux interfaces	137
2.4 Concentrations critiques de décollement	139
<b>3. ENERGIE GLOBALE D'ADHESION ET DIFFUSION</b>	<b>142</b>
<b>4. DISCUSSION</b>	<b>145</b>
<b>5. MODELE DE DIFFUSION A 35°C</b>	<b>147</b>
5.1 Observations	148
5.2 Validité du modèle de diffusion	150
5.3 Détermination du coefficient de diffusion à « l'interface »	151
5.4 Concentration critique de décollement	156
<b>6. COMPARAISON DES VIEILLISSEMENTS A 35°C ET 60°</b>	<b>159</b>
<b>7. DISCUSSION</b>	<b>161</b>
<b>8. CONCLUSIONS</b>	<b>162</b>

## CHAPITRE 6 :

### INFLUENCE DE LA SALINITE DU MILIEU DE VIEILLISSEMENT ET DE LA PROTECTION CATHODIQUE

---

<b>1. VIEILLISSEMENT EN SOLUTION SALINE</b>	<b>166</b>
1.1 Vieillissement à 35°C	167
1.2 Vieillissement à 60°C	168
1.3 Comparaison avec un vieillissement dans l'eau distillée	169
<b>2. LA PROTECTION CATHODIQUE</b>	<b>172</b>
2.1 Le montage	172
2.2 Effet de la protection cathodique sur le vieillissement	173
2.3 Etude de l'énergie d'adhésion du système	178
2.4 Effet du pH de la solution	184
<b>3. CONCLUSIONS</b>	<b>188</b>

CONCLUSION GENERALE

---

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

# INTRODUCTION

La longévité et la sécurité des ouvrages en acier sont des éléments importants pour le transport et la distribution de gaz. Les canalisations en acier enterrées peuvent être exposées aux attaques liées à la corrosion par le sol qui endommagent les réseaux. Ainsi, notre partenaire industriel cherche à protéger efficacement ces canalisations en combinant deux méthodes de protection complémentaires :

- Une protection active électrochimique (protection cathodique).
- Une protection passive externe par revêtements polymères.

L'efficacité de ce système mixte de protection est dépendante de la liaison adhésive acier - revêtement et du maintien de sa qualité dans le temps. Au fil des années, les différents types de revêtements protecteurs utilisés ont considérablement évolué. Les revêtements à base de liants hydrocarbonés (goudron et brai de houille), d'époxy (Fusion Bonded Epoxy), de polyuréthane, puis les revêtements épais en polyéthylène extrudé se sont succédés comme couche protectrice externe.

Parallèlement, les progrès de l'adhésion dans le domaine du collage des polymères ont permis de mettre au point des systèmes de revêtements bi-couche, puis tri-couche, fiables dans le temps et susceptibles de résister aux dégradations externes de l'environnement. A court terme, ces systèmes ont démontré leur efficacité à protéger convenablement contre la corrosion les structures gazières enterrées soumises aux agressions du milieu. Cependant, la durée minimale de vie escomptée des tubes dans le sol est de l'ordre de 50 ans, et il est nécessaire pour notre partenaire industriel de choisir des revêtements qui, de par leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques, soient susceptibles de résister au vieillissement sur de telles périodes.

Son choix s'est porté sur l'assemblage tri-couche successivement composé d'une couche d'époxy (Ep), d'une couche d'un mélange d'Éthylène, d'Acrylate de Butyl (EBA) et d'Anhydride Maléique (MA), et d'une couche de PolyÉthylène Haute Densité (PEHD).

Chacune de ces couches assure une fonction particulière au sein du collage :

- La couche d'époxy sert essentiellement de primaire d'adhérence.
- La couche d'EBA possède une fonction adhésive qui lui permet d'optimiser le collage mutuel des matériaux de part et d'autre de l'assemblage (Ep et PEHD).
- La couche de PEHD, déposée en forte épaisseur par rapport aux autres matériaux, assure quant à elle la fonction de revêtement protecteur épais.

Si les matériaux polymères considérés indépendamment les uns des autres doivent résister au vieillissement, il est impératif qu'il en soit de même pour l'assemblage. Les problèmes d'adhésion, d'adhérence et de vieillissement se définissent donc comme cruciaux dans cette étude, notamment lorsqu'il existe un endommagement du revêtement protecteur lors de l'installation des tubes. La durée de cette étude étant relativement courte par rapport aux durées de vie estimées des canalisations, nous



avons travaillé en conditions de vieillissement accéléré. La majorité des essais ont été réalisés en température dans de l'eau distillée ou en solution saline (NaCl 1g/l) couplée à un système de protection cathodique.

Cette étude se décompose en plusieurs parties :

Après un rappel bibliographique des grands thèmes abordés dans ce travail (Chapitre 1), nous présentons l'assemblage tri-couche ainsi que les différentes techniques mises à notre disposition pour le caractériser (Chapitre 2).

Le Chapitre 3 aborde le thème du vieillissement de chacun des polymères composant l'assemblage. Grâce aux techniques d'analyses adaptées, il est possible d'estimer l'évolution de leur comportement afin de connaître leurs «points sensibles».

Par la suite, le Chapitre 4 traite de l'assemblage lui-même. Cette partie s'appuie principalement sur deux types d'analyses :

- Une analyse de pelage, réalisée grâce à la mise au point et au développement d'un essai mécanique spécifiquement adapté au matériau qui nous permet de caractériser l'adhérence du revêtement sur son support.
- Une analyse détaillée des faciès de rupture après pelage réalisée avant et après vieillissement, qui nous permet d'effectuer une comparaison des dégradations subies par l'assemblage au cours du temps en fonction des diverses conditions expérimentales.

Deux études parallèles sont menées dans cette partie :

- Une étude sur le vieillissement d'échantillons « sains » (non endommagés).
- Une étude sur des échantillons simulant un « défaut de surface » par des découpes de bandes polymères circonférencielles.

Le Chapitre 5 décrit plus en détail l'analyse des phénomènes de diffusion de l'eau au sein de l'assemblage dans des zones proches des interfaces après vieillissement des échantillons comportant des « défauts de surface ». Ayant distingué les différents mécanismes mis en jeu, nous proposons un modèle prédictif de diffusion adapté à ce type de défauts.

Enfin le Chapitre 6 présente des résultats de protection cathodique obtenus après des vieillissements en solution saline (NaCl 1g/l) sur des échantillons «simulant un défaut de surface».

---

L'ensemble de ces travaux a été mené en collaboration avec le Pôle Technique de Transports du Département Réseaux de la Direction de la Recherche de Gaz De France.

# CHAPITRE 1

## ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE 1 :  
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>1</b>	<b>LE COLLAGE STRUCTURAL .....</b>	<b>4</b>
1.1	DEFINITION .....	4
1.2	LES THEORIES DE L'ADHESION .....	4
<b>2</b>	<b>LE VIEILLISSEMENT .....</b>	<b>9</b>
2.1	INTRODUCTION .....	9
2.2	VIEILLISSEMENT PHYSIQUE .....	10
2.3	VIEILLISSEMENT CHIMIQUE .....	12
2.4	LES PHENOMENES DE DIFFUSIONS .....	13
2.4.1	Diffusion fickienne .....	13
2.4.2	Mécanisme de diffusion de Langmuir .....	15
2.5	IDENTIFICATION DES MECANISMES DE DIFFUSION .....	17
<b>3</b>	<b>LA THEORIE DU PELAGE .....</b>	<b>17</b>
3.1	ANALYSE DU PELAGE .....	18
3.2	PHENOMENES DE STICK-SLIP .....	21
<b>4</b>	<b>LA PROTECTION CATHODIQUE .....</b>	<b>22</b>
4.1	LES PHENOMENES DE DEGRADATION .....	22
4.2	LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION .....	23
4.2.1	Fonctionnement de la protection cathodique .....	23
4.2.2	Effets de la protection cathodique .....	24

Ce chapitre bibliographique a pour but de présenter les différents domaines clés abordés au cours de cette étude. Il se décompose en quatre parties, correspondant aux grands thèmes étudiés dans la thèse.

Après un bref rappel des théories de l'adhésion, nous étudierons les types de vieillissement auxquels peuvent être soumis les polymères.

Une autre partie abordera la théorie du pelage, méthode largement utilisée dans cette étude.

Enfin, une dernière partie traitera de la protection cathodique.

## **1 LE COLLAGE STRUCTURAL**

### **1.1 DEFINITION**

Le collage structural se définit comme l'assemblage de substrats par l'intermédiaire d'un adhésif ayant pour but la possibilité de résister aux sollicitations mécaniques importantes. La frontière des deux zones à assembler forme l'interface. Les matériaux impliqués dans un collage peuvent être très différents. Aussi, l'adhésion entre composants peut radicalement varier suivant la nature de l'un ou l'autre.

Il n'existe pas à proprement parler de théorie générale capable d'expliquer l'adhésion. Cependant, un certain nombre d'auteurs [Kinloch (1987), Shanahan (1991), Packham (1992)] ont essayé de faire une synthèse de ces différentes théories liées à l'adhésion sans toutefois parvenir à unifier de façon claire les nombreux phénomènes existants.

Voici un rappel des différentes théories connues à ce jour.

### **1.2 LES THEORIES DE L'ADHESION**

#### **Théorie mécanique**

En 1925, Mc Bain et Hopkins ont les premiers proposé la théorie mécanique [Mc Bain et Hopkins (1925)].

L'adhésion est assurée par ancrage mécanique du polymère qui pénètre dans les pores et les aspérités de surface du substrat avant solidification. La rugosité est un facteur propice à l'adhésion puisqu'elle augmente l'aire de contact et, par conséquent, le nombre de sites favorables à la formation de liaisons physico-chimiques.

Ces travaux, notamment utilisés dans le collage du bois, ne peuvent s'appliquer qu'aux matériaux de porosité et de rugosité importante.

### Théories spécifiques

Cette partie regroupe plusieurs théories d'adhésion susceptibles d'expliquer les phénomènes régissant les propriétés de l'interface. Nous allons tenter de mieux les comprendre en les passant en revue.

#### *L'adhésion électrostatique*

En 1948, Deryagin et coll. proposent une théorie qui repose sur des dissipations de charges électroniques entre deux matériaux en contact [Deryagin et coll. (1957)]. Lors d'un essai de pelage sur le polychlorure de vinyle, ils ont observé des phénomènes électrostatiques qui les ont amené à proposer une explication électronique au processus d'adhésion. On suppose depuis que la dissipation d'énergie au cours d'un essai de pelage est principalement liée aux réponses visqueuses et viscoélastiques du matériau. Les transferts de charges ne seraient en définitive qu'une conséquence de l'essai lui-même, plutôt qu'une cause de l'adhésion entre les deux matériaux.

#### *L'adhésion chimique*

Cette théorie explique l'adhésion par l'existence d'interactions chimiques et plus particulièrement par la création de liaisons fortes (covalentes ou ioniques) entre le substrat et l'adhésif.

Le Tableau I.1 regroupe les énergies et les distances d'interactions associées aux types de liaisons suivant Roche [Roche (1991)].

Types de liaisons			Energies (kJ/mol)	Distance d'interaction (Å)
Liaisons interatomiques	Ionique	} Liaisons chimiques	160 - 600	1 - 2
	Covalente		300 - 800	"
	Métallique		-	"
Liaisons intermoléculaires	Hydrogène	} Liaisons type Van der Waals	8 - 40	<2
	Dispersion		} <10	} 3 - 5
	Orientation			
	Induction			

Tableau I.1 : Présentation des différents types de liaisons [Roche (1991)]

Des exemples classiques d'interactions entre groupements spécifiques et métal oxydé sont donnés dans le Tableau I.2.

GROUPEMENT FONCTIONNEL	LIAISONS POSSIBLES SUR UNE SURFACE METALLIQUE
HYDROXYLE $R-OH$	$R-OH + O\text{-m\acute{e}tal} \rightarrow R-OH...O\text{-m\acute{e}tal}$
CARBOXYLE $R-C(=O)OH$	$R-C(=O)OH + HO\text{-m\acute{e}tal} + O\text{-m\acute{e}tal} \rightarrow R-C(=O)OH...HO\text{-m\acute{e}tal} + OH...O\text{-m\acute{e}tal}$
AMIDE $R-C(=O)NHR$	$R-C(=O)NHR + HO\text{-m\acute{e}tal} + O\text{-m\acute{e}tal} \rightarrow R-C(=O)NHR...HO\text{-m\acute{e}tal} + NHR...O\text{-m\acute{e}tal}$
ISOCYANATE $R-N=C=O$	$R-N=C=O + HO\text{-m\acute{e}tal} \rightarrow R-N=C=O...HO\text{-m\acute{e}tal}$
EPOXYDE $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} + HO\text{-m\acute{e}tal} \rightarrow \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{O-m\acute{e}tal} \\ \text{OH...O-m\acute{e}tal} \end{array}$

Tableau I.2 :Exemples d'interactions entre groupements fonction et m\acute{e}tal [Roche (1991)]

Plus sp\ecifiquement, le contact entre un m\elange r\eactif pr\epolym\ere/durcisseur peut provoquer une r\eaction chimique avec le substrat m\etallique \a la surface du m\etal. Pour Randall et Bell, puis Brockmann, l'adh\esion \epoxy/m\etal se produit gr\ace \a la pr\esence de groupes hydroxyles [Brockmann (1976) et (1977), Randall et Bell (1986)].

Le processus serait le suivant :

- A l'air libre, il se forme g\en\eraleme nt une couche d'oxydes \a la surface du m\etal.
- En milieu aqueux, les mol\ecules d'eau se greffent aux oxydes pour former des groupes hydroxyles.

Ainsi, pour chaque cas, il existe une mol\ecule contenant un atome d'hydrog\ene et un atome d'oxyg\ene \e lectron\egatif. La surface se pr\esente comme fortement polaris\ee et peut alors interagir avec les groupes polaires du r\eseau \epoxyde.

### L'adh\esion par diffusion

Cette th\eorie est principalement utilis\ee pour d\ecrir e l'adh\esion de deux blocs polym\eres identiques. Initialement propos\ee par Voyutskii, l'auto-adh\esion stipule que lorsque deux polym\eres sont en contact, il existe une zone d'interdiffusion mutuelle ou interphase, responsable de l'adh\esion [Voyutskii (1963)].

L'interdiffusion des chaînes moléculaires est assurée par les mouvements moléculaires. Tandis qu'une bonne adhésion se produit lorsque deux matériaux de même nature sont en contact, il peut parfois arriver que cette adhésion soit très faible pour des matériaux incompatibles, où l'interpénétration des chaînes macromoléculaires se trouve trop limitée.

#### *Théorie de l'adsorption thermodynamique ou mouillage*

Cette théorie repose sur le fait qu'une bonne adhésion implique un bon échange thermodynamique entre les matériaux en contact. A l'inverse de l'adhésion chimique, les interactions faibles (physiques) constituent les fondements de l'adhésion. D'une manière générale, il est établi que cette adhésion est assurée à l'échelle moléculaire par des interactions de type van der Waals. Etant établi que les forces de mouillage sont identiques à celles impliquées dans les processus d'adsorption, le travail d'adhésion  $W_A$  réversible peut directement être relié au processus d'adsorption suivant la relation de Dupré [Kinloch (1987)] :

$$W_A = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (1.1)$$

Où  $\gamma_A$  et  $\gamma_B$  sont les énergies libres de surface des matériaux A et B  
 $\gamma_{AB}$  est l'énergie libre de surface de l'interface

Lorsque  $W_A$  est négatif, la séparation des deux phases est spontanée. Les liaisons interfaciales secondaires dépendent des énergies libres de l'adhésif et du substrat, mais aussi de la nature du milieu environnant.

#### *Théories massiques*

Cette catégorie d'adhésion prend en compte les phénomènes spécifiques liés à l'interface, mais aussi les propriétés intrinsèques des matériaux (substrat et adhésif) qui interviennent lors de la séparation [Shanahan (1991)].

C'est Bikerman qui, le premier, introduit la notion d'interphase [Bikerman (1961)]. Pour lui, les faciès de rupture sont essentiellement cohésifs. La séparation des matériaux ne s'effectue pas de façon stricte à l'interface, mais peut dévier vers l'un des deux composants dans une zone moins performante appelée couche de faible cohésion (Weak Boundary Layer). Il définit ainsi sept classes de rupture à l'interphase.

La première correspond à des poches d'air piégées à l'interface. Il est possible d'avoir une migration d'impuretés présente dans l'un ou l'autre des matériaux pouvant contribuer à une diminution de la résistance mécanique et provoquer la rupture. Ces types de défauts sont précisément à l'origine de la seconde et de la troisième classe de ruptures.

Les quatre classes restantes traitent des interactions possibles entre l'air et les deux matériaux. Un environnement agressif peut donc engendrer des phénomènes physico-chimiques à l'interface, diminuant de ce fait l'adhésion.

La théorie rhéologique développée par Gent et Petrich, Gent et Schultz et Andrews et Kinloch s'adapte parfaitement aux élastomères [Gent et Petrich (1969), Gent et Schultz (1972), Andrews et Kinloch (1973)].

L'énergie d'adhésion mesurée au cours de l'essai ne correspond pas uniquement à l'énergie de séparation interfaciale. En effet, le matériau subit des contraintes relativement importantes près du front de pelage (déformations viscoélastiques ou plastiques dissipatives).

L'énergie du système est donc susceptible de se décomposer suivant deux contributions:

$$W = W_A + W_D \quad (1.2)$$

Où  $W_A$  est l'énergie réversible d'adhésion

$W_D$  est l'énergie dissipée par les déformations liées au matériau (viscoélasticité, plasticité).

Nous considérerons que la déformation près du front de pelage est directement liée à l'énergie d'adhésion  $W_A$ . Ainsi, lorsque la liaison adhésive est faible,  $W_A$  est faible, il y a peu de déformations au niveau du front de pelage. En revanche, lorsque l'adhésion est forte,  $W_A$  est importante, on note d'importantes déformations au niveau du front de pelage, et par conséquent, une dissipation d'énergie considérable.

Si l'on considère en 1<sup>ère</sup> approximation que  $W_D$  est proportionnelle à  $W_A$ , l'équation précédente peut se réécrire de la façon suivante :

$$W = W_A + kW_A = W_A(1+k) \quad (1.3)$$

Où  $k$  est un facteur de proportionnalité

Or, plus on sollicite rapidement un polymère, plus il résiste à la déformation;  $k$  est donc une fonction croissante de la vitesse  $V$  et décroissante de la température  $T$  (principe de l'équivalence temps-température pour les polymères).

$$k = f(V, T) \quad (1.4)$$

$$\Leftrightarrow W = W_A(1+k) = W_A(1+f(V, T)) \quad (1.5)$$

D'autre part,  $k \gg 1$ , puisque expérimentalement,  $W$  est de l'ordre du  $\text{kJ/m}^2$ , et  $W_A$  de l'ordre de la centaine de  $\text{mJ/m}^2$ .

Par conséquent,  $W_D \gg W_A$ , ce qui implique que :

$$W \approx W_A f(V, T) \quad (1.6)$$



Bien souvent, cette énergie d'adhésion mesurée est très nettement supérieure à l'énergie théorique de Dupré  $W_A$  ( $W \gg W_A$ ). L'excès d'énergie étant dissipé par des processus viscoélastiques d'énergie dans l'élastomère, il est possible d'appliquer le principe de superposition temps-température obéissant à la loi de Williams, Landel et Ferry (WLF) [Williams et coll. (1955)]. Plusieurs auteurs ont pu démontrer que l'énergie mesurée augmente avec la masse moléculaire entre points de réticulation [Lake et Thomas (1967), Shanahan et Michel (1991)].

Etant donné la complexité des phénomènes d'adhésion, il est rarement possible d'appliquer une seule et unique théorie. Bien souvent, le choix du modèle s'avère compliqué. La nature de certains matériaux, parfois opposée, nécessite de faire appel à plusieurs d'entre elles pour résoudre les problèmes posés.

Nous allons donc nous attacher à détailler les matériaux de cette étude en dégagant leurs principales caractéristiques.

## **2 LE VIEILLISSEMENT**

### **2.1 INTRODUCTION**

L'analyse des phénomènes de diffusion de l'eau dans les matériaux constituant un assemblage collé représente une importante partie des travaux réalisés dans cette étude. Tout au long de ce travail nous avons à la fois essayé de déterminer et de comprendre le comportement global de l'assemblage et de ses composants individuels (matériaux massiques) après vieillissement.

De manière générale, les polymères sont soumis à des types de vieillissements différents, reflétés par des évolutions de propriétés spécifiques au matériau. Dans ce contexte, il est intéressant de pouvoir prédire l'évolution de ces propriétés à plus long terme en utilisant des essais de vieillissement accéléré.

Chaque type de vieillissement conduit à un comportement différent suivant les polymères.

Les vieillissements physiques existent avec ou sans transfert de masse :

- L'interaction physique pure se traduit par le gonflement et la plastification du matériau. Ce phénomène peut être examiné par mesures gravimétriques et mécaniques après absorption.
- Les pertes d'adjuvants sont gouvernées par d'autres phénomènes tels l'évaporation, l'exsudation, l'extraction, la biodégradation et la migration vers un autre polymère [Verdu (1990)b].

Les vieillissements chimiques sont d'un autre type :

- Les vieillissements chimiques correspondent à des processus de dégradation des polymères qui se traduisent par des modifications de motifs structuraux des chaînes polymères. Les réactions d'addition, d'hydrolyse, voire d'oxydation sont trois exemples de ce type de processus.

### Définition

Par définition, quelle que soit sa nature, le vieillissement d'un polymère se traduit par une altération lente, souvent irréversible, des propriétés du matériau, résultant de son instabilité propre ou de l'effet de l'environnement [Verdu (1990)a]. Il existe une large étude bibliographique qui présente un éventail des modifications physico-chimiques et mécaniques des réseaux époxy selon l'environnement hygrothermique et les constituants de base de ces matériaux. Expérimentalement, nous avons, pour la plupart des essais, travaillé par immersion en milieu liquide. Ce cas nécessite de tenir compte non seulement de la température, mais aussi du milieu de vieillissement (présence d'ions, pH....).

Nous allons dans cette partie étudier les conséquences de tels vieillissements sur les matériaux.

## 2.2 VIEILLISSEMENT PHYSIQUE

Le vieillissement physique se traduit de plusieurs manières différentes que nous allons aborder :

### La plastification

La plastification apparaît lorsque les molécules de solvant s'introduisent dans le réseau macromoléculaire. Ceci produit des désordres qui affaiblissent, voire même détruisent, les liaisons secondaires entre chaînes, responsables de la cohésion du matériau. Ainsi, en détruisant les liaisons secondaires du polymère, l'eau diminue la cohésion mécanique et augmente la mobilité moléculaire.

Théoriquement, une plastification pure est réversible. En réalité, elle induit des réarrangements internes et peut aussi faciliter la relaxation des contraintes internes. Ces phénomènes se retrouvent souvent lorsque le matériau possède des chaînes de faible masse moléculaire ou lorsqu'il a un taux de cristallinité bas. La Figure I.1 schématise la pénétration d'un solvant dans un polymère [Verdu (1990)b].

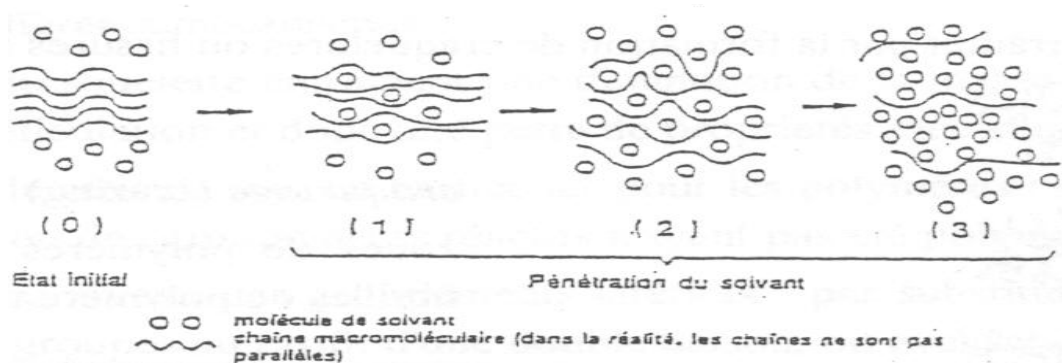


Figure I.1 : Schéma de la pénétration d'un solvant dans un polymère [Verdu (1990b)]

La plastification est caractérisée par une modification des propriétés mécaniques du matériau, qui se traduit par une baisse de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), transition entre le domaine caoutchoutique et le domaine viscoplastique. Mc Kague et coll. puis Ellis et Karasz ont pu mettre en évidence ce phénomène sur des époxy [Mc. Kague et coll. (1978), Ellis et Karasz (1984)].

### Le gonflement

La pénétration de solvant au sein du matériau polymère peut induire un gonflement susceptible de provoquer des modifications de structure interne lorsqu'il existe des hétérogénéités qui induisent des contraintes entre zones plus ou moins gonflées. Ces zones peuvent être amorphes (relativement accessibles), ou cristallines (relativement impénétrables). Ce gonflement peut aussi intervenir lorsque la cinétique de diffusion du solvant crée des gradients de concentration.

Enfin, il existe lorsque le matériau subit des cycles successifs de vieillissement.

### L'endommagement

L'endommagement sous contraintes peut produire des craquelures ou des fissures dans le matériau.

Le craquelage (crazing) concerne les zones constituées de vide et de fibrilles très orientées dans le polymère (Figure I.2a).

La fissuration (cracking) est issue de la craquelure qui peut conduire à la formation d'une microfissure puis d'une fissure (Figure I.2b).

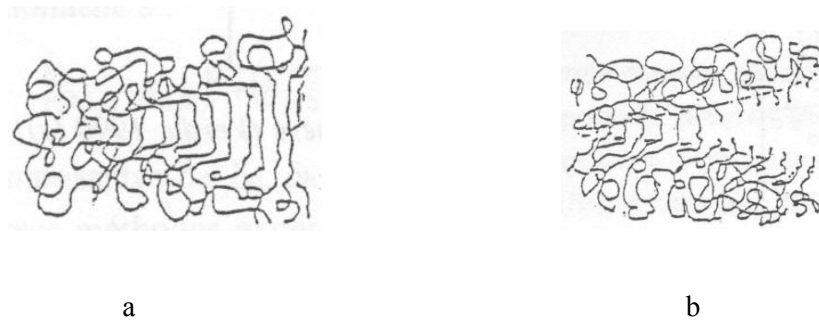


Figure I.2 : Les types d'endommagement [Verdu (1985)]

### La migration d'adjuvants

La migration d'adjuvant se caractérise par la perte des propriétés qu'il devait fournir au polymère. La Figure I.3 présente les types de migration possibles au sein des matériaux [Verdu (1990)a].

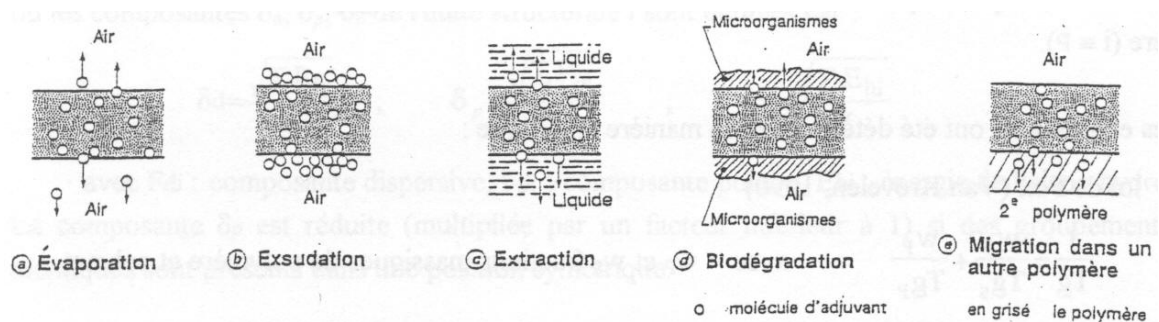


Figure I.3 : Migrations d'adjuvants [Verdu (1990)a]

### 2.3 VIEILLISSEMENT CHIMIQUE

Le vieillissement chimique regroupe plusieurs phénomènes qui peuvent parfois être complémentaires entre eux, ce qui complique considérablement l'analyse.

Ils se traduisent principalement par des phénomènes d'hydrolyse, d'oxydation, de lessivage ou de diffusion et peuvent conduire à une altération du squelette macromoléculaire suivant trois mécanismes distincts :

- Les coupures du squelette peuvent induire une baisse de la masse molaire du polymère, ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques.
- Une ou des réactions de réticulation peuvent se produire, notamment sur les polymères qui possèdent des doubles liaisons dans la chaîne ou des groupements réactifs n'ayant pas encore réagis auparavant.
- Une ou des réactions sur les groupements latéraux peuvent intervenir par substitution d'un groupe sur un autre, par élimination des groupes au profit d'une double liaison ou d'une cyclisation.

Ils sont généralement classifiés suivant la cause externe qui les provoque : vieillissement thermochimique, photochimique, biologique.....

Verdu souligne l'existence d'un autre vieillissement de type hydrolytique qui implique principalement les polymères dont la chaîne comporte des hétéroatomes (O ou N) [Verdu (1985)]. Un tel vieillissement se caractérise par des coupures statistiques du squelette dont les mécanismes sont présentés Figure I.4.

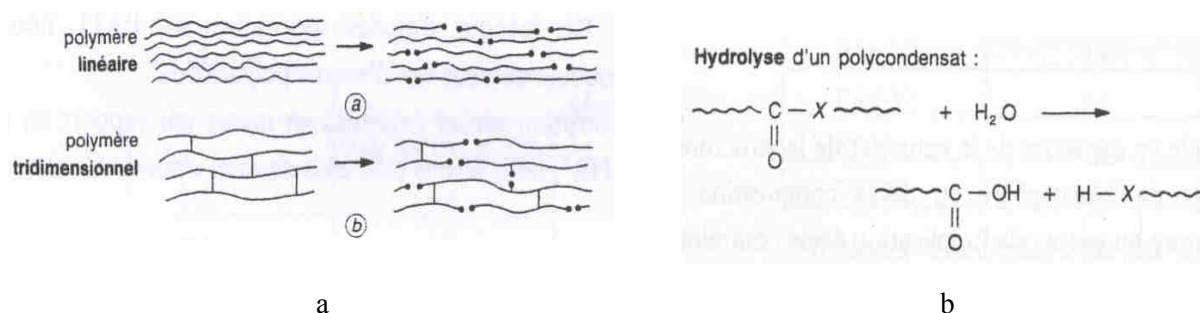


Figure I.4 : Vieillissement hydrolytique [Verdu (1985)]

Il faut noter que la plupart des phénomènes de vieillissement sont thermoactivés, et que la présence de défauts dans le matériau accélèrent ces processus.

Les réseaux époxy et polyuréthane sont particulièrement sensibles à ces phénomènes de vieillissement en milieu aqueux.

## 2.4 LES PHENOMENES DE DIFFUSIONS

Nous avons, dans ce travail, largement étudié les phénomènes de diffusion d'eau au sein de films minces de matériaux massiques et dans l'assemblage tri-couche.

La diffusion se définit comme un phénomène de transport moléculaire dû à l'existence d'un gradient de concentration du solvant vers le polymère.

L'origine des explications mathématiques remonte à 1855 où Fick a établi ses équations par analogie entre les phénomènes de transfert de chaleur par conduction et de transfert de masse.

### 2.4.1 Diffusion fickienne

Fick a établi deux lois :

Lorsque le matériau est isotrope, le gradient de concentration de l'espèce diffusante  $C$ , induit un flux qui lui est proportionnel. C'est ce qu'exprime la première loi de Fick.

$$\vec{F} = -D \vec{\text{grad}} C \quad (1.7)$$

Où  $F$  = flux de matière  
 $D$  = coefficient de diffusion  
 $C$  = concentration en soluté

La seconde loi de Fick correspond au bilan de conservation de matière au cours de la diffusion. Elle se définit par l'équation (1.8) :

$$\frac{dC}{dt} = \text{div} F = \text{div} (-D \vec{\text{grad}} C) \quad (1.8)$$

Lorsque la diffusion est unidirectionnelle et que  $D$  est indépendant de la concentration, les deux lois de Fick s'expriment de façon simple :

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (1.9)$$

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad (1.10)$$

Un problème de diffusion est donné par la géométrie du milieu et un ensemble de conditions aux limites. Crank a présenté un bon nombre de solutions mathématiques de ces équations pour des géométries et des conditions aux limites différentes [Crank (1983)].

La géométrie la plus utile dans la suite de cette étude est celle d'une plaque mince, dont nous allons donner plus de détails.

### Diffusion dans une plaque mince

Si nous considérons une plaque plane mince d'épaisseur  $2l$ , au sein de laquelle est dissout une espèce diffusante, initialement à la concentration uniforme  $C_0$  et dont les surfaces sont gardées à la concentration uniforme  $C_1$ , alors, l'évolution spatiale et temporelle de la concentration de soluté est donnée par :

$$\frac{C-C_0}{C_1-C_0}=1-\frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{(2n+1)}\exp\left\{-D\frac{(2n+1)^2}{4l^2}\pi^2t\right\}\cos\frac{(2n+1)\pi x}{2l} \quad (1.11)$$

Où  $D$  = coefficient de diffusion  
 $x$  = distance à partir du plan central de la plaque  
 $t$  = temps d'immersion dans le fluide  
 $l$  = demi épaisseur de plaque

Considérant que  $m_t$  représente la masse de diffusant absorbé au temps  $t$ , et  $m_{\infty}$  la masse à saturation après un temps infini, alors, l'équation précédente s'écrit :

$$\frac{m_t}{m_{\infty}}=1-\frac{8}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left\{-D(2n+1)^2\frac{\pi^2t}{4l^2}\right\} \quad (1.12)$$

Où  $m_t$  = quantité de matière absorbée au temps  $t$   
 $m_{\infty}$  = quantité de matière absorbée après un temps infini

C'est généralement cette équation qui est à la base des modèles de cinétique de diffusion. Plusieurs auteurs dont Shen et Springer, De Nève et Shanahan et Zheng et Morgan, supposent d'ailleurs que la cinétique d'absorption d'eau dans les réseaux époxy suit un processus de diffusion fickien indépendant de la concentration [Shen et Springer (1976), De Nève et Shanahan (1993), Zheng et Morgan (1993)].

Il est parfois utile de travailler avec des expressions simplifiées, notamment aux temps courts de vieillissement, ou au contraire, aux temps plus longs. Deux cas de figure peuvent se présenter :

- Lorsque  $\frac{m_t}{m_{\infty}} \leq 0.5$ , l'équation (1.12) devient approximativement :

$$\frac{m_t}{m_{\infty}}=\frac{4}{2l}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1.13)$$

- Lorsque  $\frac{m_t}{m_{\infty}} \geq 0.6$ , l'équation (1.12) devient approximativement :

$$\frac{m_t}{m_{\infty}}=1-\frac{8}{\pi}\exp\left(\frac{-Dt\pi^2}{4l^2}\right) \quad (1.14)$$

Il faut cependant noter qu'il existe des résolutions approchées telle celle de Shen et Springer qui proposent une expression simplifiée de  $m_t / m_\infty$  de l'équation (1.12) [Shen et Springer (1981)].

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \exp \left\{ -7.3 \left( \frac{Dt}{4l^2} \right)^{0.75} \right\} \quad (1.15)$$

Cette expression est notamment utilisée dans les travaux de Dewimille et Bunsell qui cherchent à modéliser les phénomènes de vieillissement qu'ils rencontrent dans les époxy renforcés par des fibres de carbone [Dewimille et Bunsell (1982)].

Les phénomènes de diffusion d'eau dans les polymères étant des processus thermoactivés, la vitesse de diffusion est fonction de la température qui obéit à une loi de type Arrhénius (équation 1.16):

$$D = D_0 \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right) \quad (1.16)$$

Où  $E_a$  = énergie d'activation de la diffusion  
 $D_0$  = constante (indice de perméabilité)  
 $T$  = température d'essai  
 $R$  = constante des gaz

Cependant, dans certains cas, la seconde loi de Fick ne permet pas de décrire de façon satisfaisante les cinétiques de diffusion de l'eau au sein des polymères [Crank (1983)].

Certains auteurs comme Bonniau et Bunsell, Cotinaud et coll. et Apicella et coll. ont tenté de décrire ce phénomène dans les composites époxy par un processus de diffusion de Langmuir [Bonniau et Bunsell (1981), Cotinaud et coll. (1982), Apicella et coll. (1988)].

#### 2.4.2 Mécanisme de diffusion de Langmuir

Carter et Kibler ont essayé d'employer le modèle de Langmuir dans le cas de la diffusion de l'eau dans les réseaux époxy après avoir mis en évidence l'incapacité de la loi de Fick à représenter mathématiquement la cinétique de diffusion de l'eau dans de tels systèmes [Carter et Kibler (1977) et (1978), Gupta et Drzal (1985)].

Ce modèle considère la présence de deux phases absorbées distinctes dans le matériau. Une phase « libre » sujette à diffusion avec un coefficient de diffusion  $D$  constant, et une phase « liée » partiellement immobilisée [Jacobs et Jones (1989) a et b].

Considérons (n) molécules libres par unité de volume et diffusant dans la matrice avec un coefficient de diffusion D constant. Il existe une probabilité ( $\alpha$ ) pour ces molécules d'être piégées sur un site particulier. En même temps et au même endroit, il existe (N) molécules par unité de volume qui sont piégées (immobiles). Ces molécules ont une probabilité ( $\beta$ ) d'être libérées et de redevenir mobiles.

En considérant la concentration en phase libre (n) et en phase liée (N), ainsi que les probabilités d'une molécule en phase libre pour se lier ( $\alpha$ ) et d'une molécule en phase liée pour se libérer ( $\beta$ ), alors il est possible de décrire ce système par un système d'équations différentielles.

Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial N}{\partial t} \quad (1.17)$$

$$\text{Où} \quad \frac{\partial N}{\partial t} = \beta n - \alpha N$$

En considérant que les conditions aux limites pour une plaque d'épaisseur 2l sont les suivantes :

$$n=0 \text{ pour } 0 < x < l \text{ et pour } t=0$$

$$n=n_\infty \text{ pour } x=0 \text{ ou } l \text{ et pour } t>0$$

Une analyse mathématique du même ordre que celle développée au précédent paragraphe nous permet d'obtenir un développement de  $m_t / m_\infty$  tel que :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\gamma_1}{A_n - B_n} \left[ \left( \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{A_n} \right) \exp(-A_n \tau) + \left( \frac{1}{B_n} - \frac{1}{\gamma} \right) \exp(-B_n \tau) \right] \quad (1.18)$$

$$\text{Où} \quad A_n = \frac{1}{2} \left[ \gamma + n^2 + \sqrt{[\gamma - n^2]^2 + 4\gamma n^2} \right]$$

$$B_n = \frac{1}{2} \left[ \gamma + n^2 - \sqrt{[\gamma - n^2]^2 + 4\gamma n^2} \right]$$

$$p = \sqrt{\frac{Dt}{4l^2}}$$

$$\tau = \pi^2 \frac{Dt}{4l^2} = \pi^2 p^2$$

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$$

$$\gamma_1 = \alpha \frac{4l^2}{D\pi^2} = \frac{R^2}{\pi^2}$$



$$\gamma_2 = \beta \frac{4l^2}{D\pi^2} = \frac{1-QR^2}{Q\pi^2}$$

Le modèle fickien est un cas particulier du modèle de Langmuir en appliquant  $\beta=0$  et  $\alpha=1$

## 2.5 IDENTIFICATION DES MECANISMES DE DIFFUSION

La démarche habituelle consiste à porter la fraction massique absorbée en fonction de la racine carrée du temps. L'allure des courbes de Fick et de Langmuir est illustrée sur la Figure I.5.

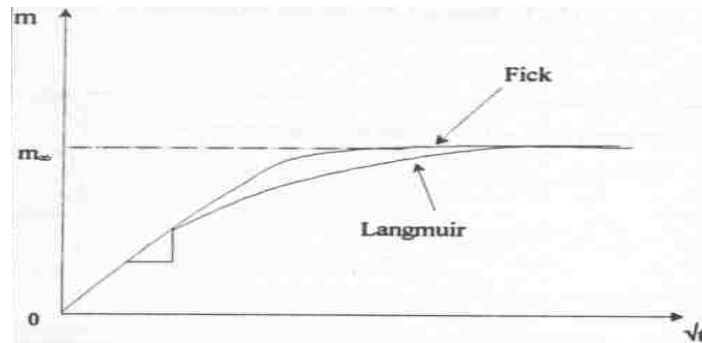


Figure I.5 : Allure des courbes de diffusion de Fick et de Langmuir

Nous pouvons remarquer que ces courbes ont en commun une partie linéaire dont la pente nous permet de déterminer un coefficient de diffusion D tel que :

$$D = p^2 \frac{l^2}{4m_\infty} \quad (1.19)$$

Où  $p = \text{pente de la droite} = \frac{dm_t}{d\sqrt{t}}$

Les deux phénomènes ne se différencient que dans la dernière partie de la courbe où l'asymptote est atteinte plus rapidement pour Fick que pour Langmuir.

## 3 LA THEORIE DU PELAGE

Il existe de nombreux essais destinés à caractériser l'adhérence (traction, cisaillement, clivage, pelage...) mais l'un des plus répandus reste l'essai de pelage de par sa simplicité de mise en œuvre.

Cet essai est utilisé lorsque au moins l'un des matériaux est suffisamment flexible. Il permet alors un contrôle continu de l'adhésion et le calcul d'une énergie d'adhésion globale.

Il existe plusieurs géométries de ce test, mais en général, la configuration adoptée est telle que l'angle de pelage reste constant pendant la durée de l'essai [Wu (1982)].

Quelques unes de ces différentes géométries sont présentées sur la Figure I.6.

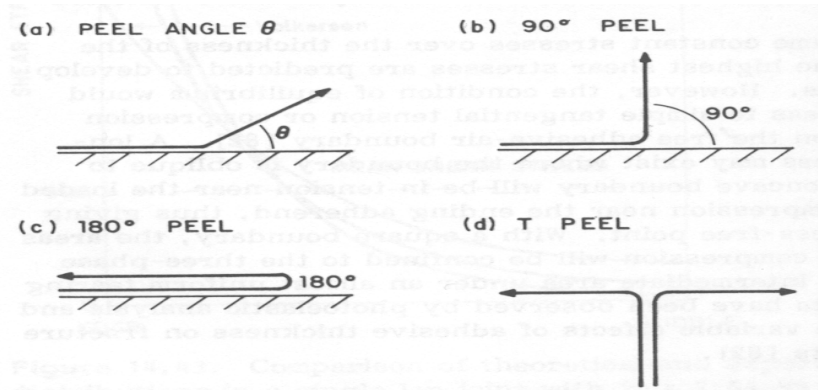


Figure 1.6 : Quelques configurations de tests de pelage [Wu (1982)]

### 3.1 ANALYSE DU PELAGE

Généralement, l'énergie mesurée est bien plus importante que l'énergie de séparation du polymère du substrat (séparation interfaciale). Outre l'énergie d'adhésion locale, l'énergie de séparation tient compte des quantités d'énergie dépensées par les processus de dissipation locaux et parfois lointains (cf. page 10). Ce phénomène de dissipation lié à des déformations massives se rencontre dans le cas des polymères qui montrent des énergies d'adhésion élevées [Gent et Petrich (1969), Kendall (1973), Gent et Hamed (1977), Crocombe et Adams (1982)].

Il existe deux approches d'analyse du test de pelage.

La première s'appuie sur un bilan énergétique qui permet de déterminer l'énergie de séparation du système (analyse globale) [Bikerman (1961), Kendall (1975)].

La seconde s'appuie sur une analyse locale des contraintes dans la zone proche du point de décollement [Kaelble (1959), Kaelble (1960), Gent et Hamed (1975), Anderson et coll. (1976)]. Chaque paramètre de l'étude est susceptible d'influencer la répartition des contraintes et la résistance mesurée.

Nous allons nous contenter d'une analyse simple du test de pelage pour un substrat plan schématisé Figure 1.7.

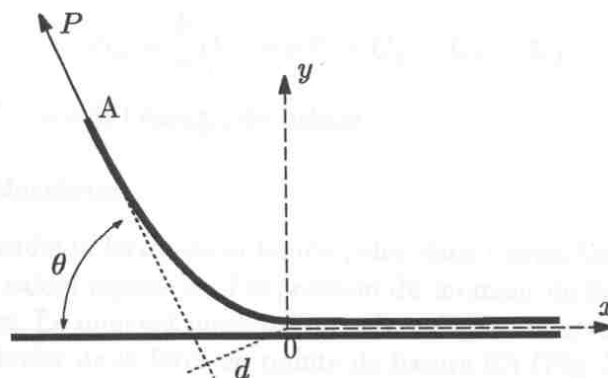


Figure 1.7 : Schéma de principe du pelage

En mécanique de la rupture, il est possible de définir un taux de restitution d'énergie,  $G$ , équivalent à une énergie effective d'adhésion.

D'après Kendall, Kinloch et coll. et Williams, l'énergie de rupture d'un système se définit suivant l'équation (1.20), comme la somme de plusieurs termes d'énergie [Kendall (1975), Kinloch et coll. (1993), Williams (1993)].

$$G_a = \frac{1}{b} \left[ \frac{dU_{ext}}{da} - \frac{dU_{el}}{da} - \frac{dU_d}{da} - \frac{dU_k}{da} \right] \quad (1.20)$$

Où  $U_{ext}$  = travail extérieur fourni au système

$U_{el}$  = énergie élastique du système

$U_d$  = énergie dissipée

$U_k$  = énergie cinétique

$a$  = longueur de « fissure »

$b$  = largeur de la bande polymère

D'après la Figure I.7 montrant le schéma de principe du test de pelage, il est possible de considérer que lorsqu'on exerce une force  $P$  constante sur la partie « libre » de la bande polymère, suivant une direction d'angle  $\theta$  par rapport au plan de pelage, ceci entraîne un déplacement de son extrémité A et donc un « décollement » élémentaire suivant la direction  $x$ . En d'autres termes, pour un déplacement élémentaire du front de décollement  $da$ , si l'on néglige la déformation élastique de la bande, le point d'application de la force  $P$  parcourt dans la direction d'angle  $\theta$  une distance  $da (1 - \cos\theta)$ , et le travail exercé par la force  $P$  lors de ce déplacement s'exprime par  $P da (1 - \cos\theta)$ .

Si l'on tient compte en outre de la déformation élastique de la bande, alors, dans ce cas, l'énergie extérieure fournie au système est définie par l'équation (1.21)

$$\frac{1}{b} \frac{dU_{ext}}{da} = \frac{P}{b} (1 - \cos\theta) + \frac{P^2}{Eb^2 h} \quad (1.21)$$

Le premier terme  $\frac{P}{b}(1 - \cos\theta)$  représente la part d'énergie extérieure fournie consécutivement au strict déplacement du point d'application de la force  $P$  lors du pelage d'une distance  $da$ .

Le second terme  $(\frac{P^2}{Eb^2 h})$ , négligeable dans notre cas, représente la part d'énergie supplémentaire injectée

dans le système du fait du déplacement supplémentaire du point d'application de la force consécutivement à la déformation sous contrainte de la bande ( $\sigma = \frac{P}{b}$ ) où  $h$  est l'épaisseur de la bande.

La variation d'énergie élastique est donnée par l'équation (1.22)

$$\frac{1}{b} \frac{dU_{el}}{da} = \frac{P^2}{2Eb^2h} \quad (1.22)$$

La composante  $\frac{dU_d}{da}$ , représentative des déformations non réversibles, correspond aux effets viscoélastiques et plastiques (déformations dissipatives proches et lointaines de la bande pelée).

La composante  $\frac{dU_k}{da}$  correspond au terme d'énergie cinétique, généralement négligeable.

La définition de chacun de ces termes nous permet de réaliser un bilan d'énergie, pour lequel il est possible d'exprimer l'énergie d'adhésion du système :

$$G_a = \frac{P}{b}(1 - \cos\theta) + \frac{P^2}{2Eb^2h} \frac{dU_d}{da} \quad (1.23)$$

Si l'on considère que le terme élastique d'allongement est négligeable ( $P/Ebh \ll 1$ ), l'énergie peut se ré-écrire sous une forme simplifiée:

$$G_a = \frac{P}{b}(1 - \cos\theta) - \frac{dU_d}{da} \quad (1.24)$$

Gent et Jeong ont, pour leur part, étudié l'influence de la flexion d'une bande adhésive près du front de pelage en faisant varier l'angle de pelage et en imposant un rayon de courbure constant à la bande grâce à des rouleaux (Figure I.8), [Gent et Jeong (1985)].

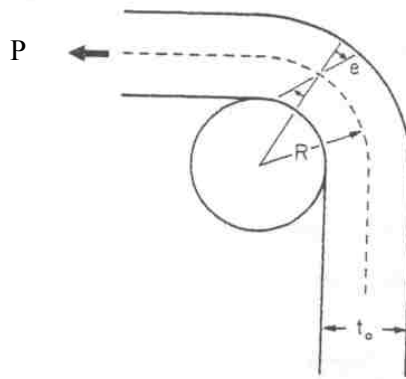


Figure I.8 : Test de pelage imposant un rayon de courbure [Gent et Jeong (1985)]

A l'équilibre, en se plaçant dans l'hypothèse d'un comportement viscoélastique linéaire, il est possible de déterminer les contributions énergétiques qui dépendent des elongations axiales et de flexion [Loukis et Avaras (1991)].

Cette déformation plastique, parfois observable, se traduit par un enroulement et une elongation résiduelle de la bande pelée.

Il arrive parfois que ce soit l'adhésif lui même qui impose le rayon de courbure. Derail et coll. ont montré sur un système aluminium/élastomère/substrat que le rayon de courbure diminue avec l'augmentation de la vitesse de pelage [Derail et coll. (1997)].

A la différence de l'analyse globale, l'analyse en contrainte (analyse locale) étudie une zone proche du point de décollement.

Bikerman qui a traité le cas d'un adhésif à comportement supposé élastique pelé à 90 degrés d'un substrat rigide, a déterminé que la rupture se produisait lorsque la contrainte maximale correspondait à la contrainte à rupture de l'adhésif [Bikerman (1961)]. Kaelble, puis Gent et Hamed ont ensuite repris cette hypothèse en faisant varier l'angle de pelage tout en tenant compte du moment ( $M$ ) de la force nécessaire au pelage et du mode de rupture [Kaelble (1964), Gent et Hamed (1975), Gent et Kaang (1987), Mantel et Descave (1992)].

Cependant lorsque l'angle  $\theta$  ou la vitesse de pelage varie, il est parfois possible d'observer des écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales. Ceci a conduit Gent et Hamed puis Anderson et coll. à tenir compte de l'énergie plastique dissipée sur une zone proche de la zone de rupture [Gent et Hamed (1975), Anderson et coll. (1976)].

Cette plasticité n'apparaît cependant que sous certaines conditions comme par exemple une épaisseur de film trop mince ou une adhésion très élevée impliquant une force importante.

Crocombe et Adams ont d'ailleurs introduit des critères de plasticité pour évaluer contraintes et déformations près de la zone de rupture grâce à leurs travaux d'analyse numérique par éléments finis sur un adhésif élastique [Crocombe et Adams (1981)].

### 3.2 PHENOMENES DE STICK-SLIP

Les phénomènes de stick-slip ou de rupture saccadée sont assez communément rencontrés lors des essais de pelage dans certaine gamme de vitesse d'essai et de température [Maugis et Barquins (1987), Williams (1993)]. Ce phénomène reflète la libération brutale d'énergie stockée par le système, entraînant une perte, tout aussi brutale, d'énergie d'adhésion.

La Figure 1.9 présente ce phénomène.

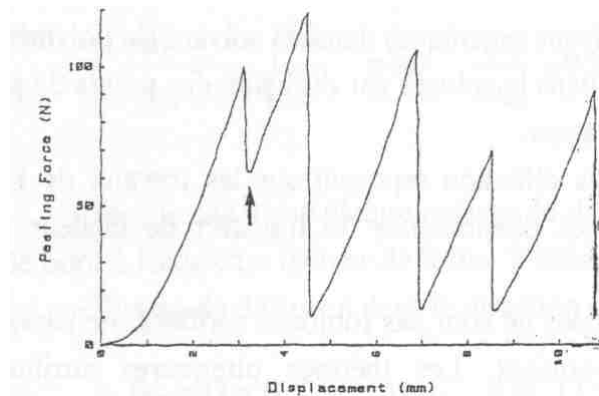


Figure 1.9 : Diagramme schématique du stick-slip en fonction du temps (ou du déplacement)[Wu (1982)]

Les courbes donnant la force de pelage en fonction du déplacement présentent un aspect en dent de scie où l'énergie à rupture se définit par la différence entre la force maximale (initiation de la fissure) et la force minimale (à l'arrêt de l'essai).

La plupart du temps, le stick-slip s'accompagne de stries visibles sur le faciès de rupture et d'une émission sonore caractéristique aux sauts d'énergie. En général, quand la vitesse de pelage augmente, la force de pelage maximale diminue, alors que la force minimale reste constante. La fréquence augmente avec la vitesse de pelage et décroît avec la longueur de bande pelée.

## 4 LA PROTECTION CATHODIQUE

### 4.1 LES PHENOMENES DE DEGRADATION

Notre partenaire industriel utilise deux types de protections complémentaires pour protéger les canalisations en acier potentiellement soumises à l'action corrosive du milieu sol. Une protection passive (revêtement protecteur épais) et une protection active électrochimique (protection cathodique).

Les manifestations de la corrosion sont nombreuses et une description complète de ces phénomènes nécessite de prendre en compte les caractéristiques structurales du matériau et la nature précise du couple matériau/milieu, sachant que les réactions vont se produire à l'interface entre le milieu ambiant et le métal. Il existe deux cas principaux qui peuvent conduire à des effets de décollement du revêtement protecteur, précurseurs de la corrosion :

- L'existence d'un défaut physique macroscopique du revêtement qui met localement à nu le métal en contact direct avec le milieu extérieur (défauts apparus lors de la fabrication, de la pose ou de l'exploitation de la canalisation).
- La pénétration lente de la vapeur d'eau, de gaz corrosifs (oxygène, gaz carbonique) ou d'ions au travers du matériau (vieillessement physico-chimique du matériau) depuis la surface externe jusqu'à l'interface avec le métal [Korzhenko et coll (1999)].

Ces deux types de configurations sont susceptibles d'engendrer localement un endommagement du métal par corrosion. On distingue deux classes de corrosion :

- La corrosion généralisée ou uniforme qui se caractérise par une attaque homogène du matériau avec la même vitesse en tout point.
- La corrosion localisée conduit à une attaque localisée uniquement sur certains sites de la surface. Ces derniers ne comportent que des zones dites « anodiques » par opposition aux parties non attaquées seulement constituées de zones dites « cathodiques ». Plusieurs catégories sont englobées dans la corrosion localisée, dont on peut citer pour les principales : la corrosion par courant vagabond, par piqûres, par effet de crevasse, par effet de pile galvanique, sous contrainte, filiforme, intergranulaire et sélective.

Pour accroître la durée de vie de ses ouvrages, notre partenaire industriel utilise deux types de protections complémentaires couplées l'une à l'autre pour garantir une bonne protection des canalisations.

- La protection par couche organique dite protection passive.
- La protection cathodique dite protection active.

## 4.2 LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION

### 4.2.1 Fonctionnement de la protection cathodique

Il arrive parfois que le revêtement externe protecteur soit endommagé lors de la pose des canalisations. C'est pourquoi, notre partenaire industriel utilise un système de protection cathodique pour protéger les parties exposées aux phénomènes de corrosion.

La protection cathodique consiste à abaisser le potentiel de la surface métallique exposée au moyen d'un générateur de courant continu externe, qui, en cas de défaut de revêtement mettant à nu l'acier et au contact de l'électrolyte du sol, diminue l'intensité des réactions anodiques et accroît celle des réactions cathodiques.

De ce fait, grâce à une électrode auxiliaire, le générateur amène le potentiel électrochimique du métal en zone d'immunité électrochimique et pallie les déficiences locales du revêtement.

Cette baisse de potentiel est obtenue par passage de courant d'une électrode auxiliaire : l'anode, vers la structure à protéger : la cathode (Figure I.10).

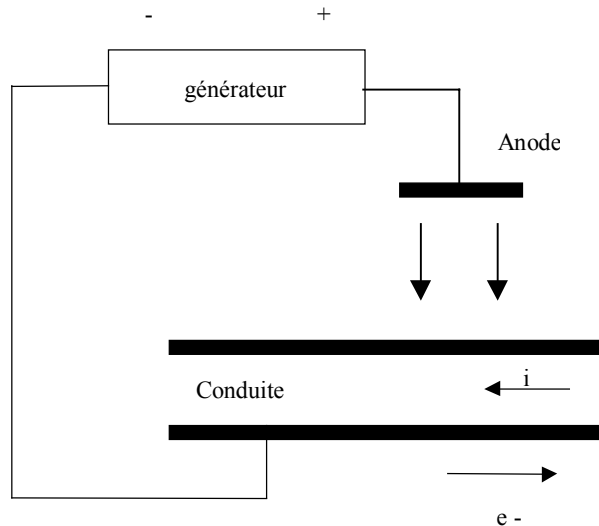


Figure I.10 : Schéma simplifié de protection cathodique par générateur de courant

En présence de défauts de revêtement dû au fait de la polarisation cathodique, la cinétique de la réaction anodique  $[\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-]$  qui provoque la dissolution du métal est nettement ralentie, ce qui implique que la corrosion du métal est en définitive moindre voire négligeable.

Simultanément, les réactions cathodiques sont favorisées [Cherry et Gould (1991), Kamikura et Kishikawa (1998), Cherry et coll. (2000)] :



#### 4.2.2 Effets de la protection cathodique

De nombreux auteurs démontrent que la réaction cathodique conduit à l'alcalinisation locale du milieu électrolytique au contact du métal en cas de défaut de revêtement [Stratmann et coll. (1996), Beavers et Thompson (1997), Korzhenko et coll. (1999), Amouroux et coll. (2000) et (2001)]. Cette alcalinisation peut avoir deux types de conséquences relativement antagonistes. Tout d'abord, elle peut contribuer à faciliter la dégradation de la liaison adhésive revêtement/métal par attaque chimique de type hydrolyse alcaline des liens chimiques engagés dans l'adhésion (c'est le cas des revêtements avec sous couche époxy). D'autre part, elle peut modifier le milieu aqueux local et contribuer à faciliter la passivation du métal en favorisant localement une croissance d'un film passivant protecteur du métal mis à nu.

De prime abord, il convient de distinguer les revêtements minces tels que les peintures, des revêtements épais de type polyoléfines.

Pour ce qui concerne les revêtements minces, Walter explique que la perte d'adhésion se déroule suivant plusieurs processus [Walter (1986)]. Le transport d'eau, d'oxygène et d'ions au travers des revêtements jusqu'à l'interface polymère/métal est la première étape de dégradation. L'utilisation de revêtements protecteurs épais et très imperméables comme le polyéthylène ou les polyoléfines ralentit



considérablement ce processus. En pratique, de tels décollements sur des revêtements sans défauts de surface ne peuvent se produire qu'au bout d'un temps relativement long. De plus, la relative imperméabilité aux espèces corrosives de ces revêtements implique qu'en l'absence de défauts et même après décollement total de la liaison adhésive, l'endommagement par corrosion reste négligeable. De ce fait, pour ce type de revêtement, ce n'est qu'en présence de défauts macroscopiques que la dégradation de la liaison adhésive par l'eau, éventuellement amplifiée par la polarisation cathodique, est susceptible de conduire à des risques de corrosion locale du métal.

Dans de nombreux cas, l'association de plusieurs revêtements est utilisée pour protéger au mieux le métal [Brousseau et Qian (1994), Cherry et coll. (2000)].

Ce n'est donc que lorsqu'il existe un défaut macroscopique du revêtement que le processus de décollement est susceptible d'être endommageant pour le métal (Figure I.11). La réaction cathodique produit des ions  $\text{OH}^-$  et du dihydrogène  $\text{H}_2$  qui contribuent le plus souvent à accélérer le décollement progressif du revêtement au voisinage du défaut.

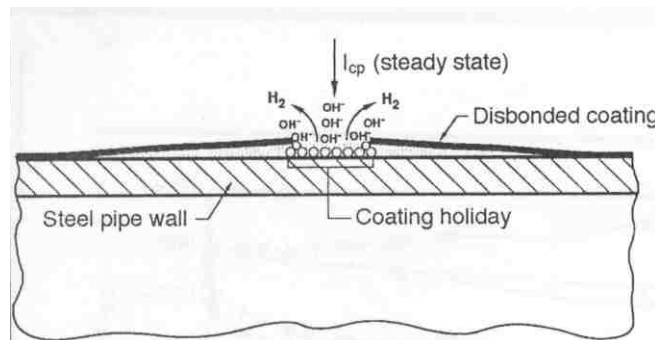


Figure I.11 : Effet d'un courant cathodique sur le décollement du revêtement [Brousseau et Qian (1994)]

Pour certains auteurs, le phénomène de décollement est le résultat d'un processus électrochimique qui intervient à l'interface polymère/métal [Koehler (1984)]. Le substrat métallique est polarisé le long du défaut dans une zone spécifique nommée MPEI (métal/polymère/électrolyte interface) (Figure I.12).

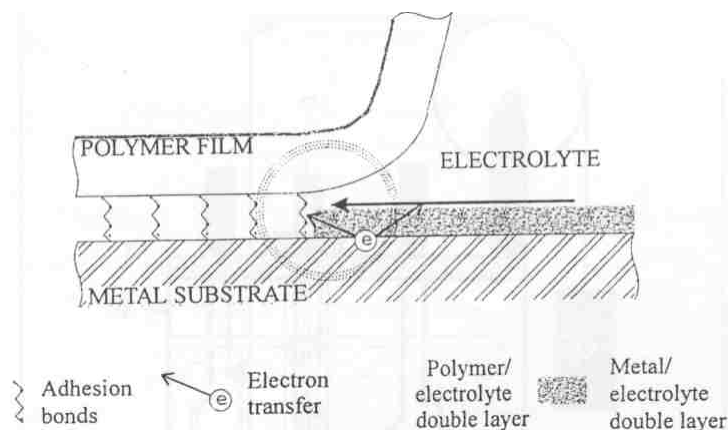


Figure I.12 : Schéma de la zone MPEI (Métal/Polymère/Électrolyte/Interface) [Korzenko et coll. (1999)]

Lorsqu'un courant cathodique est appliqué au métal, ce dernier accélère le processus électrochimique le long de cette zone, ce qui conduit à une dégradation rapide de l'interface polymère/métal. Ce phénomène de perte d'adhésion est plus connu sous le nom de décollement cathodique ou encore délamination cathodique.

Lorsque le revêtement est soulevé, l'accès au front de délamination est facilité, ce qui accroît la vitesse de pénétration. Pour certains auteurs, la vitesse de décollement est alors déterminée par la sensibilité de la liaison adhésive à résister à l'attaque des produits de réduction de l'oxygène [Stratmann et coll. (1996), Amouroux et coll. (2001)].

Chaque auteur possède sa propre idée sur le processus de dégradation, mais ils sont tous unanimes sur un point : les dégradations des liaisons adhésives sont favorisées par l'augmentation locale du pH à l'interface polymère/métal [Watts et Castle (1983), (1984), Koehler (1984), Watts et coll. (1986), Watts (1989), N'Guyen et Hubbard (1996)].

Hammond et coll. pensent que les ions hydroxydes prennent une part importante dans ce décollement [Hammond et coll. (1979)]. Ritter montre, par une méthode ellipsométrique, que la dissolution du film d'oxydes superficiels dans un environnement à pH élevé est le mode majeur de décollement cathodique [Ritter (1982)]. Koehler suggère que le mécanisme prépondérant est le déplacement de l'adhésif du substrat par l'eau sur les zones de fort pH [Koehler (1984)]. Quant à Castle et Watts, ils suggèrent, pour leur part, que l'hydrolyse des liaisons interfaciales par les forts pH est la cause prédominante du décollement lorsqu'une protection cathodique est appliquée à un revêtement polybutadiène sur un substrat en acier [Castle et Watts (1981)]. Par la suite, ces mêmes auteurs ont montré sur un système époxy/acier que la réduction des oxydes interfaciaux était la cause directe du décollement [Watts et Castle (1984)].

Pour ce type de revêtement, il arrive parfois que le résultat de cette dégradation montre un aspect différent. Lorsqu'un défaut de surface se crée dans le revêtement (lacune de matière), le métal entre directement en contact avec l'environnement corrosif. Les produits de corrosion peuvent alors se former et « bloquer » le site endommagé. Dans ce type de situation, localement, l'accès à la surface des espèces agressives du milieu électrolytique est empêché par l'agglomération des produits de corrosion, tandis qu'à la périphérie du défaut, l'accès de ces espèces est possible par perméation à travers le revêtement mince.

De tels phénomènes sont aussi théoriquement possibles pour les revêtements épais. Dans le cas de revêtements épais ou de polyoléfines extrudés, de tels défauts de très petite taille (micropores ou macropores) sont rares. Par contre, il existe souvent des défauts macroscopiques.

Ce processus engendre un 'blister' (ou cloque), présenté sur la Figure I.13.

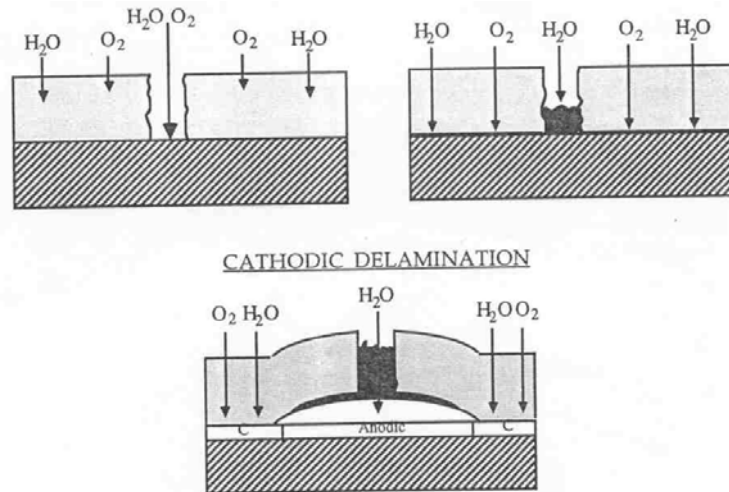


Figure I.13 : Phénomène de blister sous protection cathodique [de Witt (1983)]

Plusieurs auteurs comme Watts et Castle, Kellner, Cherry et Gould, Gan et coll. et Kamimura et Kishikawa ont essayé de reconstituer un test simulant les effets de la protection cathodique sur un système revêtement protecteur/substrat métallique en créant des défauts de surface artificiels [Watts et Castle (1984), Kellner (1986), Cherry et Gould (1990), Gan et coll. (1994), Kamimura et Kishikawa (1998)].

La Figure I.14 présente le type de test utilisé.

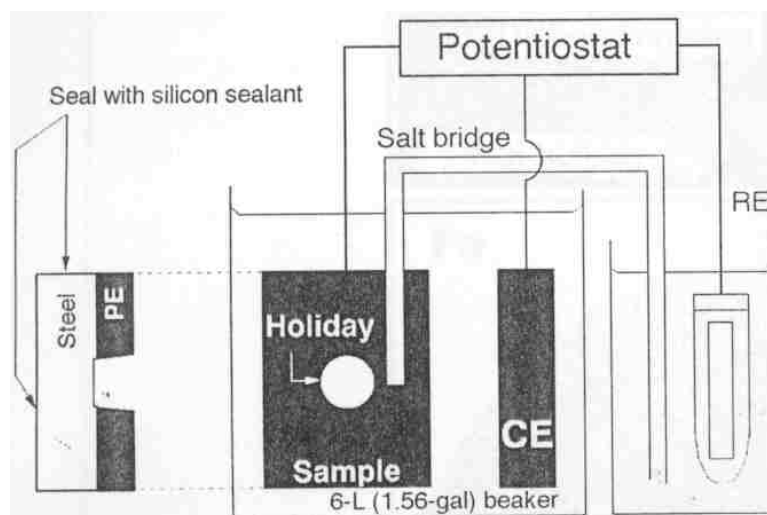


Figure I.14 : Schéma du test de protection cathodique [Kamimura et Kishikawa (1998)]

Généralement, l'échantillon comportant un défaut de surface est maintenu en immersion dans un bac contenant une solution saline de concentration contrôlée. Il est relié à l'électrode de référence et à la contre électrode par l'intermédiaire d'un potentiostat. L'électrode de référence est « isolée » du milieu de vieillissement au moyen d'un pont électrolytique pour limiter la contamination de la solution d'essai par

des produits de corrosion. Elle baigne dans une solution identique à celle dans laquelle repose l'échantillon. Les deux bacs d'essais sont reliés par un pont salin qui permet de faire le contact.

Par delà les effets protecteurs de la protection cathodique sur le métal mis à nu au niveau des défauts de revêtements, l'expérience montre que les modifications de la nature chimique du milieu à l'interface métal/electrolyte, induites par la protection cathodique, peuvent contribuer à accélérer la dégradation de la liaison métal-revêtement. C'est le cas en particulier lorsque plusieurs paramètres expérimentaux varient. Ainsi, Smith et coll. et Steinsmo et Skar ont montré qu'une augmentation de la température associée au système de protection cathodique accélèrerait le décollement du revêtement [Smith et coll. (1988), Steinsmo et Skar (1994)].

D'autre part Gan et coll. ont montré l'importance de parfaitement maîtriser la valeur du potentiel cathodique en solution saline (0.06 M) [Gan et coll. (1994)]. En effet, pour des potentiels contrôlés compris entre  $-1.03\text{ V}$  et  $-1.28\text{ V}$ , ils n'ont pas constaté de dégagement significatif de  $\text{H}_2$ . En revanche, à des potentiels plus faibles de l'ordre de  $-1.53\text{ V}$ , un dégagement de  $\text{H}_2$  se produit dans la crevasse ce qui bloque la pénétration de la protection cathodique et augmente considérablement le pH local.

Les travaux de Fessler et coll. expliquent que le choix d'un potentiel proche de  $-1\text{ V}$  est un bon compromis pour obtenir un effet satisfaisant de la protection cathodique sans activer de manière dramatique la création de  $\text{H}_2$  autour du défaut [Fessler et coll. (1983)]. A des potentiels plus négatifs (de l'ordre de  $-1.3\text{ V}$ ), le dégagement de bulles de  $\text{H}_2$  à l'ouverture sur le milieu externe des défauts de revêtement peut entraver la pénétration des courants de protection, limiter le transport d'espèces alcalines depuis l'ouverture du défaut vers les zones sous le décollement de revêtement et ainsi empêcher que la polarisation annihile la corrosion sous le revêtement décollé par « passivation alcaline » [Parkins et coll. (1985)].

L'utilisation d'un tel essai pour qualifier la durabilité de la liaison adhésive en présence d'un défaut de revêtement reste une question délicate dans laquelle il est impératif de faire un bon compromis entre le choix du potentiel, la température d'essai et le milieu de vieillissement.

Le choix mal adapté d'un des paramètres peut entraîner la dégradation prématurée du revêtement sur le défaut à protéger.

## CHAPITRE 2

### ASSEMBLAGE TRI-COUCHE ET TECHNIQUES D'ANALYSES

CHAPITRE 2 :

ASSEMBLAGE TRI-COUCHE ET TECHNIQUES D'ANALYSES

---

<b>1</b>	<b>PRESENTATION DE L'ASSEMBLAGE TRI-COUCHE.....</b>	<b>30</b>
1.1	LE PEHD ET L'EBA, DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS.....	31
1.1.1	Morphologie des polymères semi-cristallins .....	31
1.1.2	Structure cristalline du polyéthylène.....	33
1.1.3	L'EBA, une amélioration au collage .....	34
1.2	L'EPOXY, UN POLYMERE THERMODURCISSABLE .....	35
1.2.1	Structure générale de l'époxy .....	36
1.2.2	Remarques.....	38
<b>2</b>	<b>PROCEDES DE FABRICATION.....</b>	<b>38</b>
<b>3</b>	<b>PROTOCOLE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS .....</b>	<b>39</b>
3.1	ECHANTILLONS NON VIEILLIS.....	39
3.2	ECHANTILLONS VIEILLIS .....	39
<b>4</b>	<b>TECHNIQUES D'ANALYSES .....</b>	<b>41</b>
4.1	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES .....	41
4.1.1	Analyse Thermique Différentielle (ATD).....	41
4.1.2	Gravimétrie .....	42
4.1.3	Spectrométrie Infra-Rouge (IR) .....	43
4.2	CARACTERISATIONS MECANIQUES .....	43
4.2.1	Essais de traction.....	43
4.2.2	Analyse viscoélasticimétrique (DMTA) .....	44
4.2.3	Essais de pelage .....	45
4.3	CARACTERISATIONS DE SURFACE .....	48
4.3.1	Diffraction X (Rayons.X.) .....	48
4.3.2	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	49
4.3.3	Microanalyse X.....	49
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>50</b>

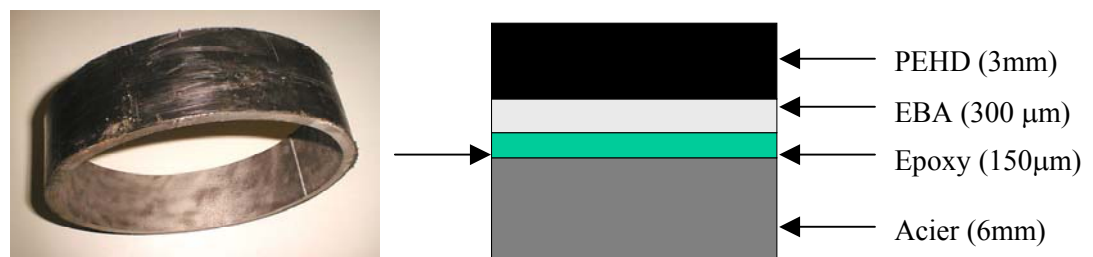
Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux de cette étude ainsi que les techniques d'analyses employées pour les caractériser.

Dans un premier temps, nous présenterons l'assemblage tri-couche, en détaillant sa composition et son mode de fabrication, puis, nous passerons en revue les techniques d'analyses utilisées lors des essais.

## 1 PRESENTATION DE L'ASSEMBLAGE TRI-COUCHE

Les échantillons dont nous disposons pour cette étude sont prélevés dans des tubes revêtus, issus d'une fabrication industrielle particulière reproduisant à volume de production réduit une fabrication réelle. Il s'agit de tubes en acier revêtus extérieurement destiné au transport de fluide (gaz naturel), d'un diamètre externe de 273 mm et recouvert de trois couches polymères superposées, formant un revêtement protecteur épais, de l'ordre de 3,5 mm.

La Figure II.1 présente un échantillon découpé dans un tube revêtu et sa coupe schématique.



*Figure II.1 : Echantillon du matériau tri-couche*

L'assemblage dont nous disposons pour cette étude se compose de trois polymères différents, déposés sur la canalisation en acier.

Tout d'abord, une fine couche d'époxy (Ep), d'épaisseur moyenne 150 µm, recouvre la canalisation en acier.

Puis, avant réticulation totale de cette couche, les deux autres polymères sont successivement extrudés :

- Un adhésif : l'Ethylène Butyl Acrylate (EBA) d'épaisseur moyenne 300 µm, associé à des fonctions Anhydride Maléïque (MA).
- Un revêtement épais : le PolyEthylène Haute Densité (PEHD), d'épaisseur moyenne 3 mm.

Ces deux couches externes ( PEHD et EBA) appartiennent à la classe des thermoplastiques :

Le PEHD forme le revêtement épais protecteur, tandis que l'EBA, associé à des fonctions d'Anhydride Maléïque (MA) permet un collage intermédiaire entre matériaux.

Ce matériau, de même nature que le revêtement épais, doit permettre d'obtenir un lien optimal entre le PEHD, de nature très apolaire, et le primaire époxy très polaire [Connely et coll. (1988)].

L'époxy, qui appartient à la classe des thermodurcissables est utilisé comme primaire d'adhérence, et directement appliqué par pulvérisation sur le métal chauffé. Il a pour particularité de réticuler en formant un réseau tridimensionnel.

## 1.1 LE PEHD ET L'EBA, DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS

### 1.1.1 Morphologie des polymères semi-cristallins

A l'état fondu ou vitreux, un polymère se présente sous la forme d'un enchevêtrement de chaînes, à l'apparence d'une pelote statistique fortement interpénétrée.

L'état semi-cristallin correspond à un arrangement local de segments de chaînes parallèles les uns aux autres, dans un état cristallin qui ne modifie que très peu la topologie des pelotes statistiques. Cette organisation semi-cristalline des polymères combine des régions amorphes, caractéristiques d'un état désordonné, et des régions cristallines, caractéristiques cette fois d'un état ordonné [Haudin (1991) et (1995)].

La structure cristalline des polymères peut être décrite à plusieurs échelles :

- A l'échelle de l'Angström, l'arrangement est défini par la conformation de chaînes macromoléculaires dans les phases amorphes et cristallines, mais aussi par l'arrangement des chaînes dans la maille cristalline elle-même [Jenkins (1972)].

- A l'échelle du nanomètre, l'arrangement des macromolécules en cristallites est défini par une alternance lamellaire. Il est généralement admis dans le cas des polymères semi-cristallins que cette dernière est périodique et que les lamelles cristallines, séparées par des phases amorphes, sont reliées entre elles par des molécules de liaison. Ce modèle est généralement symbolisé par une galette parallélépipédique dont l'épaisseur correspond à un repli de chaîne comportant plusieurs dizaines d'unités monomères [Trottignon et coll. (1982)].

- Enfin, à l'échelle du micron, les lamelles s'organisent sous la forme de sphérolites. Il s'agit d'un arrangement polycristallin constitué de cristallites radiales séparées par des phases amorphes. Les sphérolites se développent par croissance radiale à partir d'un centre de germination dont la taille dépend de la température de cristallisation. Une faible surfusion produit de gros sphérolites. Dans ce cas, la croissance cristalline domine la germination. Au contraire, une forte surfusion produit de petits sphérolites conduisant à un processus de germination prépondérant [Varga (1992)].

Le Tableau II.1 présente un récapitulatif des ordres de grandeur des dimensions de ces structures cristallines.



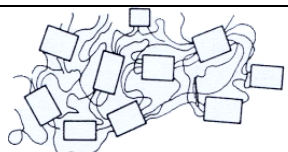
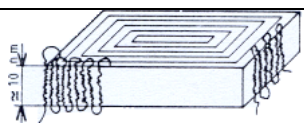

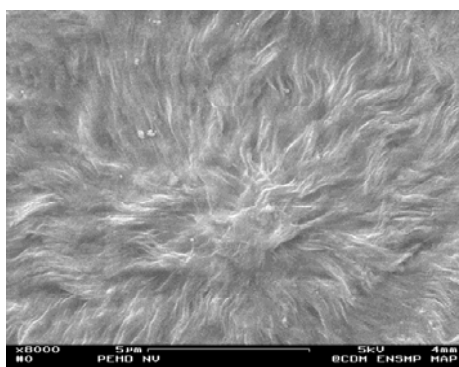
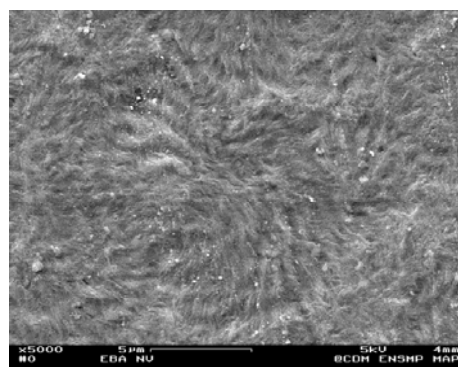
Echelles	Structures
0.1-1 Nanomètre	 Chaîne macromoléculaire
10 Nanomètres	 Lamelle cristalline
1 Micron	 Sphérolites

Tableau II.1: Ordres de grandeur des structures cristallines [Trottignon et coll. (1982)]

La Figure II.2 présente deux micrographies de sphérolites observées à partir de nos matériaux. Le premier correspond à un sphérolite de PEHD (grandissement x8000), le second à un sphérolite d'EBA (grandissement x5000).



Sphérolite du PEHD



Sphérolite de l'EBA

Figure II.2 : Sphérolites de PEHD et d'EBA  
(grossissement x4500 pour le PEHD, x3000 pour l'EBA)

La complexité de l'étude de la cristallisation provient du fait que la morphologie des polymères semi-cristallins dépend d'un grand nombre de paramètres externes. Même si les échelles de structure paraissent bien définies, cette morphologie est particulière car elle tient compte, entre autre, de l'histoire thermique du matériau (temps de cristallisation, mode de refroidissement et distribution moléculaire du polymère). Par exemple, nous pouvons citer les travaux de Shanahan et coll. qui ont montré l'influence du taux de refroidissement sur la taille des sphérolites d'un polyéthylène basse densité [Shanahan et coll. (1980)].

### 1.1.2 Structure cristalline du polyéthylène

Le polyéthylène, de motif monomère ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ) et de masse molaire  $M=28$  g/mole, possède une conformation trans (ou conformation en zig-zag) stable, dont les caractéristiques sont présentées sur la Figure II.3.

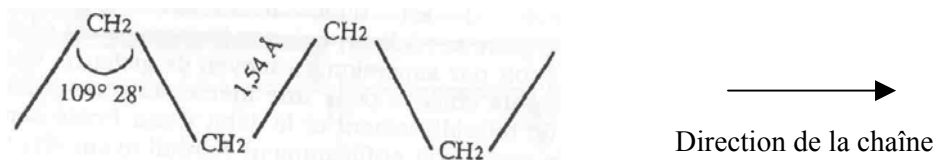


Figure II.3 : Conformation du polyéthylène [Buns et Garner (1947), Massa (1995)]

Le motif de la partie cristallisée (sans déformation) décrit un réseau orthorhombique présenté sur la Figure II.4, dont les paramètres de maille suivant la forme d'un parallélépipède rectangle sont  $a = 0,741$  nm ;  $b = 0,494$  nm ;  $c = 0,255$  nm.

Cette forme orthorhombique permet d'obtenir une masse volumique théorique pour un monocristal de  $0,997$  g/cm<sup>3</sup> contre environ  $0,85$  g/cm<sup>3</sup> pour une phase considérée 100% amorphe.

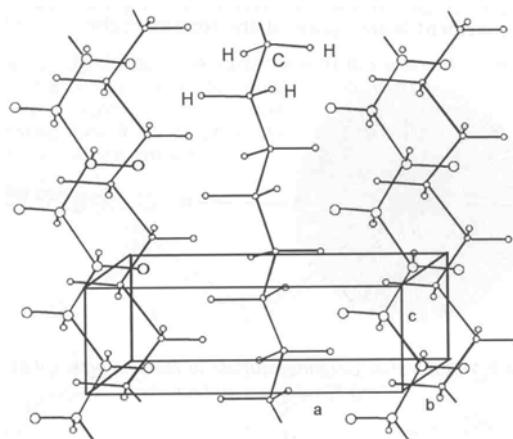


Figure II.4 : Maille élémentaire du PE en vue filaire [Schultz (1984)]

### *1.1.2.1 Les phénomènes de relaxation dans le polyéthylène*

Les caractéristiques du polyéthylène sont associées à sa structure macromoléculaire, et plus précisément à son caractère viscoélastique. Les transformations qu'il peut subir sont liées au phénomène de relaxation du aux mouvements moléculaires provenant de l'agitation thermique.

Trois types de relaxations peuvent être mis en évidence, chacune liées à l'une des phases du polyéthylène.

#### **La relaxation $\gamma$**

Elle se manifeste en présence d'une phase amorphe visible à des températures comprises entre  $-140^{\circ}\text{C}$  et  $-120^{\circ}\text{C}$  ; elle serait due à la mise en mouvement de groupements  $\text{CH}_2$  [Jang et coll. (1985)]. Cependant, Hoffman et coll. démontrent en 1966 l'existence d'une relaxation  $\gamma$  sur des échantillons supposés 100% cristallins [Hoffman et coll. (1966)]. Pour sa part, Boyer propose en 1972 la présence non pas d'une mais de deux relaxations  $\gamma$  et  $\gamma'$ , respectivement rencontrées à  $-120^{\circ}\text{C}$  et  $-140^{\circ}\text{C}$  en fonction de la phase [Boyer (1963)].

#### **La relaxation $\beta$**

Cette relaxation se situe entre  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $0^{\circ}\text{C}$ , mais se trouve plus prononcée sur du polyéthylène basse densité.

#### **La relaxation $\alpha$**

Caractéristique de la présence de phases cristallines, ce type de relaxation peut être observé vers 60 et  $100^{\circ}\text{C}$ . Elle serait caractéristique de la diffusion de début dans la phase cristalline et obéirait à une loi de type Arrhenius.

De nombreux travaux sur l'adhésion du polyéthylène, et des polyoléfinés en général, ont montré son impossibilité, de par sa nature très apolaire, à fournir un collage adéquat sur un substrat métallique [Bag et coll. (1998), Pesetskii et coll. (1998)]. Il a donc été nécessaire de recourir à des modifications pour accroître l'adhésion.

### 1.1.3 L'EBA, une amélioration au collage

Il existe principalement deux types de méthodes pour accroître l'adhésion des polymères et rendre compatibles les collages.

La première consiste à modifier directement l'état de surface du matériau à coller. L'ajout de fonctions anhydrides maléïques, de silanes, ou même l'irradiation, font partie de ces méthodes [Shies et coll. (2001), Shi et coll. (2001)]. Une fois le greffage réalisé, le polymère possède de nouvelles fonctions susceptibles de se coupler chimiquement avec celles d'autres polymères, qui, une fois en contact, donneront un collage de meilleure résistance [De Roover et coll. (1995), Machado et coll. (2001)].

La seconde méthode consiste à insérer une couche adhésive dite « couche intermédiaire » entre les deux matériaux à coller.

C'est cette solution qui est employée dans l'assemblage que nous étudions.

Dans notre cas, cette couche adhésive est un copolymère d'éthylène associé à de l'acrylate de butyle et des fonctions anhydrides maléïques. La Figure II.5 présente les formules développées de chacun des composants de cet adhésif.

L'obtention du produit final a lieu lors de la polymérisation entre les trois composants.

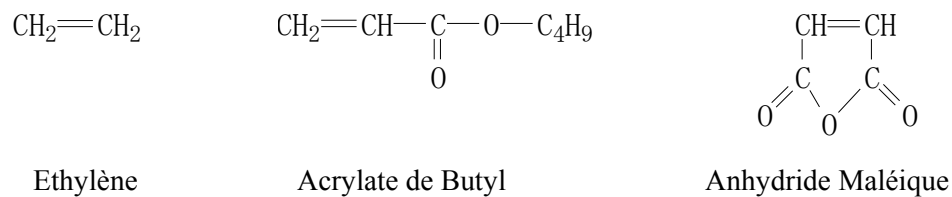


Figure II.5 : Composants de l'EBA

De manière générale, la modification chimique des polyoléfines par greffage de MA offre la possibilité d'introduire des groupes polaires fonctionnels dans la chaîne carbonée polymère, sans pour autant affecter les propriétés propres de celui-ci [Bongiovanni et coll. (1998), Bogoeva et coll. (2000)].

Le choix de ce type d'adhésif dans le collage est sans doute motivé par le fait que, d'une part, l'éthylène possède une forte affinité thermodynamique avec le polyéthylène de même nature, et que, d'autre part, l'acrylate de butyle, associé à ces fonctions anhydride maléïque, est susceptible de fournir une bonne adhésion avec la couche primaire, grâce à la présence de ces groupements polaires [Schultz et coll. (1989)]. Il faut noter que le greffage des fonctions polaires est facilité par le procédé industriel de mise en œuvre, puisqu'il est réalisé de façon rapide, lors de l'extrusion. Les propriétés d'adhésion de l'acrylate de butyle sont améliorées durant le processus de refroidissement [Wake (1982)].

## 1.2 L'EPOXY, UN POLYMERE THERMODURCISSABLE

La troisième partie de l'assemblage concerne le primaire époxy. Les réseaux époxy sont souvent employés dans les systèmes adhésifs et les collages de revêtements organiques pour leurs bonnes propriétés mécaniques [Lee et Neville (1967), Maggana et Pissis (1999)]. De plus, ce type de composé présente un faible retrait après réticulation, une bonne adhésion à une large gamme de substrats, ainsi qu'une bonne résistance au décollement sous polarisation cathodique ce qui pourrait expliquer pourquoi il est actuellement l'un des plus employés par certaines sociétés gazières ou pétrolières au plan mondial. [Bellucci et coll. (1990), Tsuru et coll. (1998)].

Dans notre cas, ce primaire a pour fonction de protéger le métal contre la corrosion et d'améliorer la tenue au décollement cathodique. Les risques de détérioration mécanique locale du revêtement lors de la pose des canalisations, mais aussi en vieillissement en service sont importants (par exemple du fait du poinçonnement du revêtement par des pierres). Il est donc nécessaire d'utiliser un matériau susceptible de pouvoir résister à un décollement précoce.

### 1.2.1 Structure générale de l'époxy

Les réseaux époxy appartiennent à la classe des thermodurcissables.

Ces polymères sont des composés macromoléculaires formant un réseau tridimensionnel après réaction chimique. Le système initial que nous utilisons se transforme chimiquement de façon irréversible en un système final infusible et insoluble thermodurci.

Les réseaux époxy résultent de la réticulation d'un polymère de type époxy (prépolymère) et d'un durcisseur (agent de réticulation).

#### Le prépolymère

Le prépolymère possède une structure linéaire souvent bifonctionnelle. Deux sites réactifs composés d'un groupement époxy ou oxirane et d'un groupement hydroxyle peuvent initier la réaction avec les durcisseurs [Galy (1985), Le Hui (1990)].

Le prépolymère utilisé dans l'époxy dont nous disposons dans cette étude est le Diglycidyl Ether de Bisphénol A (DGEBA) (Figure II.6) dont la formule est la suivante :

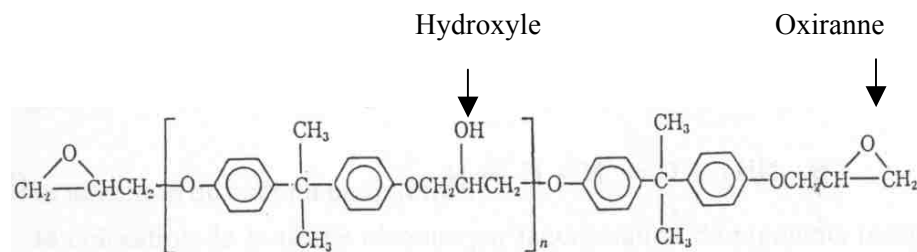


Figure II.6 : Formule de la DGEBA

Il résulte d'une polycondensation en présence de soude du Bisphénol A avec l'Epichlorhydrine. (Figure II.7).

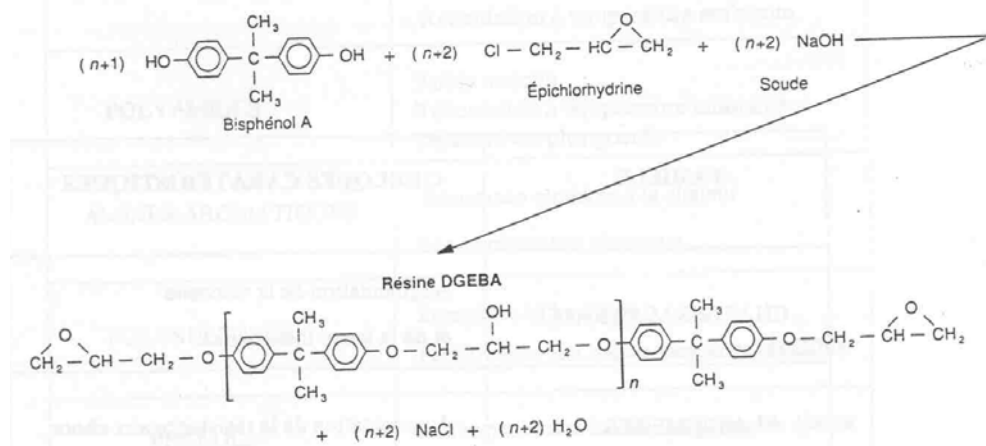


Figure II.7 : Synthèse de la DGEBA,  $n=0,03$

Suivant le taux de polymérisation  $n$ , la résine peut être :

- Cristalline ( $n=0$ ),
- Liquide ( $0 < n < 1$ ),
- Solide ( $n > 1.5$ ). Dans ce cas, elle ne peut être employée que fondue ou en solution.

### Les durcisseurs

Comme nous l'évoquions, les prépolymères époxy sont susceptibles de réagir avec un certain nombre de composés par ouverture du groupe oxiranne ou par réaction avec le groupe hydroxyle. Il existe plusieurs types de durcisseurs dont les plus utilisés sont les amines. Leur choix détermine le type de liaisons formées et le degré de réticulation. Ils influent sur la vitesse de réaction, le degré d'exothermie et la température de transition vitreuse. De cette façon, ils agissent directement sur la résistance chimique et les propriétés mécaniques du réseau époxy.

Le Tableau II.2 présente un récapitulatif des différents types de durcisseurs et certaines de leurs caractéristiques.

Famille de durcisseurs	Caractéristiques
Amines aliphatiques	Réticulation à température ambiantes, faible viscosité
Amines aromatiques	Bonne résistance chimique
Phénols	Bonnes performances aux températures élevées
Dicyandiamide (Dicy ou DDA)	Bonnes performances aux températures élevées
Anhydrides	Bonne résistance chimique
Polysulfures	Faibles performances aux températures élevées
Polyamides	Réticulation à température ambiante

Tableau II.2 : Famille de durcisseurs [Handbook of Adhesives (1990)]

### 1.2.2 Remarques

Bien que nous sachions que ce matériau appartient à la classe des époxy, nous n'avons pas eu accès à sa composition exacte. Nous avons donc utilisé les techniques de caractérisation à notre disposition pour en connaître plus.

Malheureusement, certains résultats contradictoires concernant ce durcisseur ne nous ont pas permis d'éclaircir les points obscurs à ce sujet.

Nous n'avons déterminé qu'une composition partielle de l'époxy.

## 2 PROCEDES DE FABRICATION

Chaque matériau possède des caractéristiques propres à la classe de polymères à laquelle il appartient ( $T_g$ ,  $T_f$ ...). Il est donc nécessaire de respecter certaines règles en matière d'application, afin que le dépôt soit de bonne qualité à la fois en termes d'adhérence sur produit neuf et de résistance à la dégradation en service.

Le dépôt des trois couches successives de polymères se fait à la chaîne, en cinq étapes, suivant le processus schématisé sur la Figure II.8.

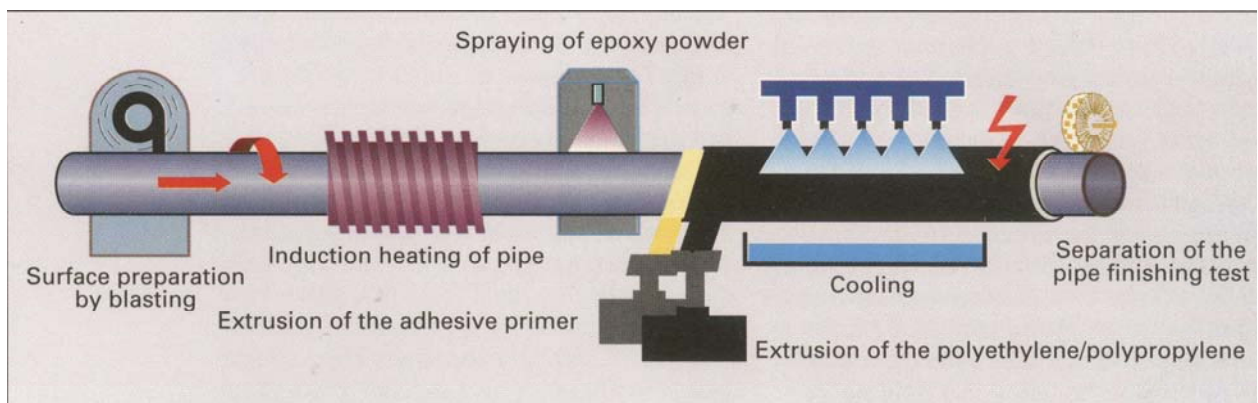


Figure II.8 : Processus de fabrication du tri-couche

- Dans un premier temps, la surface des tubes d'acier de 6 mm d'épaisseur, subit un grenaillage en surface. Outre l'action de nettoyage, ce traitement permet, d'une part, d'augmenter la rugosité de surface, ce qui favorise vraisemblablement le mécanisme d'adhésion par ancrage mécanique, et, d'autre part, d'accroître la surface de contact entre le substrat et le primaire époxy.

- Dans un second temps, la canalisation est chauffée par induction, à une température comprise entre 200 et 220°C.

- Dans un troisième temps, une épaisseur moyenne de 150  $\mu\text{m}$  de résine époxy (initialement à l'état de poudre) est pulvérisée sur la canalisation chaude. Au contact de l'acier, cette couche primaire polymérise en réticulant sous forme d'un réseau tridimensionnel propre aux thermodurcissables.

- Dans un quatrième temps, l'EBA et le PEHD, d'épaisseurs respectives 300  $\mu\text{m}$  et 3 mm, sont déposés sur l'époxy par co-extrusion latérale, avant réticulation totale de ce dernier. Le comonomère, introduit avec le PEHD dans la filière, réagit dans la zone de l'extrudeuse où la matière est fluidifiée pour se greffer sur l'époxy.

- Enfin, l'ensemble du revêtement déposé sur la canalisation est refroidi, puis les extrémités de la zone revêtue de part et d'autre du tube sont chanfreinées par meulage.

### 3 PROTOCOLE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

Par souci pratique, le matériau nous est fourni en tronçons de 500 mm. Etant donné le volume et le poids des tubes (273 mm de diamètre et 9,5 mm d'épaisseur totale), il a été nécessaire de procéder à une nouvelle découpe des tronçons en échantillons de taille réduite, plus facilement manipulables. Ces échantillons, appelés viroles, sont découpés à l'aide d'une scie mécanique lubrifiée sur une largeur de 75 mm, à faible vitesse, pour éviter une dégradation locale du polymère près de l'endroit de la coupe.

Après chaque découpe, les échantillons sont abondamment rincés à l'eau distillée, puis immédiatement séchés, pour éviter toute infiltration d'huile de coupe dans les polymères.

Cette dernière opération achevée, deux cas de figure se présentent, suivant le devenir des échantillons.

#### 3.1 ECHANTILLONS NON VIEILLIS

Lorsque les viroles sont destinées à être utilisées dans une campagne d'essais sans vieillissement, la dernière étape de préparation est la découpe du revêtement externe.

Cette dernière consiste à réaliser manuellement des bandes de 25mm de large sur l'ensemble de la circonférence grâce à un outil à gorge de 1,6 mm de large mettant à nu le métal.

Cette étape nous permet d'obtenir deux bandes polymères de 25 mm de large chacune, sur lesquelles on pratique, en vue de l'essai de pelage, une amorce à l'arrachement à l'interface PEHD/EBA à l'aide d'un couteau aiguisé.

Les bandes sont ensuite pelées du substrat métallique.

#### 3.2 ECHANTILLONS VIEILLIS

Deux types d'études ont été réalisées en vieillissement. L'une sur des échantillons « sans défaut de surface », l'autre sur des échantillons « simulant un défaut de surface ». Lorsque les viroles sont destinées au vieillissement, la préparation est quelque peu différente. Les protocoles de vieillissement sont eux-mêmes présentés ultérieurement.



La première étape consiste à protéger l'intérieur et les bords de l'échantillon pour éviter toute infiltration d'eau. Ces parties métalliques sont tout d'abord sablées, puis recouvertes d'une peinture interne époxy bi-composants (EpoxyLite®) susceptible de résister jusqu'à 130°C. Cette étape est essentielle avant la mise en vieillissement des échantillons pour préserver le bain d'une éventuelle pollution par des produits de corrosion. D'autre part, les champs latéraux des viroles sont eux aussi recouverts d'une peinture qui protège les matériaux et leurs interfaces de la pénétration d'eau.

Cette étape accomplie, deux cas de figure se présentent à nouveau.

- Si l'échantillon est considéré sain, c'est à dire « sans défaut de surface », la virole est directement mise en vieillissement. Lorsque le vieillissement est achevé, les deux rubans polymères de 25 mm de large sont découpés sur la circonférence de l'échantillon puis pelés. Ce type d'échantillon portera la dénomination « sans défaut de surface ».

- Si l'échantillon simule un « défaut de surface », les étapes de préparation sont inversées. La découpe des bandes polymères se fait avant le vieillissement. Le pelage est réalisé directement après cette période de vieillissement. Ce type d'échantillon portera la dénomination « avec défaut de surface ».

La Figure II.9 résume l'ensemble des étapes de préparation des échantillons suivant leur utilisation.

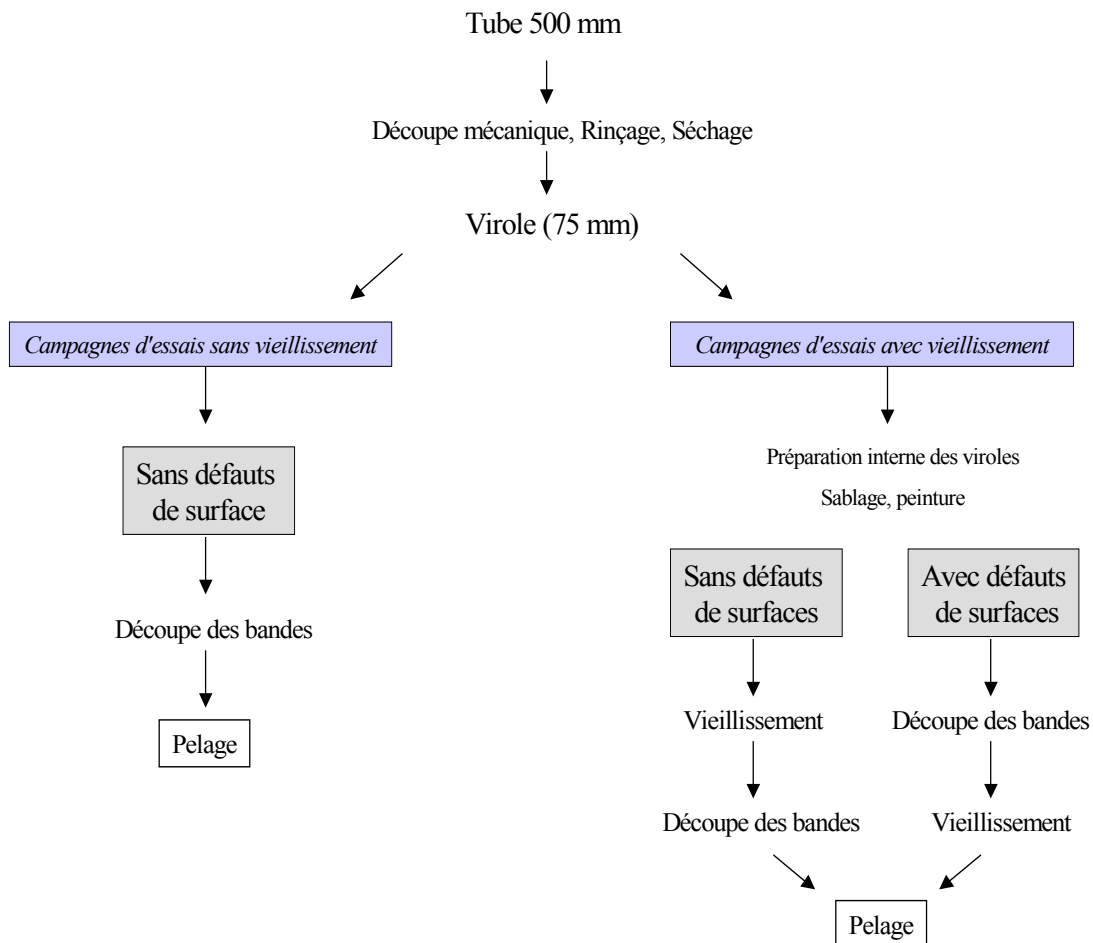


Figure II.9 : Schéma général du protocole de préparation des échantillons

## 4 TECHNIQUES D'ANALYSES

### 4.1 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

#### 4.1.1 Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle permet d'étudier les phénomènes thermiques qui accompagnent un changement d'état physique du matériau.

Grâce à cette méthode, il est possible de connaître l'évolution de la structure et du comportement des matériaux en accédant à des informations sur les transitions du premier ordre, comme la fusion, la cristallisation ou l'évaporation, mais aussi à des mesures de capacité calorifique, associées aux transitions vitreuses.

Le principe de la mesure consiste à déterminer le flux de température échangé entre l'échantillon et une référence inerte (un creuset vide en aluminium) maintenue à la même température.

Les essais ont été réalisés sur les trois matériaux massiques (Ep, EBA et PEHD) sous atmosphère inerte (Ar), à des vitesses de chauffe de 5 et 10°C / min, sur une gamme de températures comprises entre -200°C et +200°C pour le PEHD et l'EBA et entre 10°C et 150°C pour l'époxy, suivant l'analyse.

L'intérêt de cette technique est de caractériser l'échantillon dans son état initial et de connaître l'évolution de sa structure après vieillissement.

La Figure II.10 présente les thermogrammes des matériaux massiques à l'état initial (1<sup>er</sup> passage).

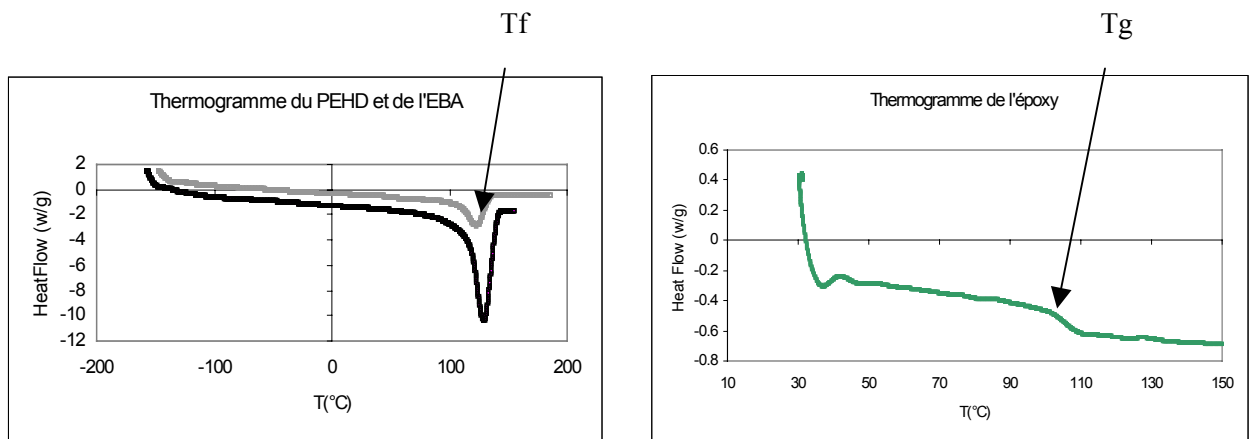


Figure II.10 : Thermogrammes du PEHD, de l'EBA et de l'époxy (1<sup>er</sup> passage)

Notons que cette technique permet, sous certaines conditions, de déterminer le taux de cristallinité  $X_c$  des polymères. à partir de l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$  (aire sous le pic de fusion).

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{H_f(100\%)} \quad (2.1)$$

Avec  $\Delta H_f$  = enthalpie de fusion  
 $H_f(100\%)$  = enthalpie de fusion d'un échantillon supposé 100% cristallin.

#### 4.1.2 Gravimétrie

L'analyse gravimétrique permet de suivre l'évolution du poids des échantillons au cours d'un vieillissement.

Les pesées, d'une précision de mesure de  $10^{-5}$  g, ont été réalisées à partir d'une balance de type METTLER AT250.

Ces essais ont été réalisés à partir de plaquettes d'EBA et de PEHD d'une épaisseur d'environ 2 mm, et de plaquettes d'époxy d'épaisseur environ 600  $\mu\text{m}$ , dont nous ne connaissons ni le mode de préparation, ni le taux de polymérisation.

Les trois types échantillons, sous forme de plaquettes de dimension 30 x 20 mm<sup>2</sup>, ont été extraits périodiquement de leurs milieux d'immersion (eau distillée, eau distillée + NaCl 1 g/l, solution tampon) puis séchés par léger tamponnage pour éliminer l'excédent de liquide présent en surface.

Etant donnés les temps de vieillissement relativement longs (~16000 heures), nous n'avons pas tenu compte du temps nécessaire pour réaliser la pesée, généralement décompté lorsque le vieillissement de l'échantillon est inférieur à 2 heures. La mesure est relevée lorsqu'elle devient stable.

Nous allons définir les termes suivants :

$M(t)$  = masse de l'échantillon au temps t

$M(0)$  = masse initiale de l'échantillon

$M(\infty)$  = estimation de la masse de l'échantillon à saturation (en supposant un comportement fickien)

$m(t)$  = masse d'eau (ou de soluté) absorbée au temps t

$m(\infty)$  = estimation de la masse (ou de soluté) absorbée à saturation (en supposant un comportement fickien).

Dans le cadre d'une analyse fickienne (ou pseudo-fickienne), il est commode de suivre l'évolution de la masse relative de soluté prise par l'échantillon en fonction du temps, c'est à dire  $m(t)/m(\infty)$ . Par contre, afin de comparer les *prises absolues* de soluté des divers polymères, il est utile de considérer l'expression  $[M(t)-M(0)]/M(0)$ .

La relation entre les deux grandeurs est simplement obtenue à partir de l'expression suivante :

$$\frac{m(t)}{m(\infty)} = \frac{M(t) - M(0)}{M(\infty) - M(0)} \quad (2.2)$$

#### 4.1.3 Spectrométrie Infra-Rouge (IR)

Des analyses infra-rouge ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier de type AVATAR 360 ESP.

Cette méthode permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques existant au sein du matériau. En effet, lorsque la fréquence de radiation est identique à la fréquence propre de la molécule, cette dernière change d'état et produit sur le spectre une bande d'absorption.

Ces spectres sont réalisés en transmission sur une gamme de nombres d'ondes comprise entre 400 et 4.000  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 0,9  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons se présentent sous forme de pastilles issues d'un mélange de KBr anhydre (insensible aux IR) et de la substance à tester (environ 2%).

Ces essais ont notamment permis de déterminer une partie de la composition chimique de l'époxy .

### 4.2 CARACTERISATIONS MECANQUES

#### 4.2.1 Essais de traction

Des essais de traction menés sur chacun des matériaux formant le matériau tri-couche ont permis de déterminer certaines caractéristiques mécaniques inhérentes aux divers polymères.

Les échantillons, sous forme d'haltères  $H_1$ , ont été usinés dans des plaques massiques de matériaux, ont été testés à température ambiante et à vitesse constante de 5 mm/min sur une machine de traction de type INSTRON, d'une capacité maximum de 2000 Newtons.

Un logiciel d'acquisition de type ATS permet d'obtenir des courbes contrainte nominale-déformation  $T=f(\epsilon)$  en enregistrant la force nécessaire à la déformation de l'éprouvette maintenue par des mors et son allongement progressif.

Cette mesure renseigne sur :

- le module d'élasticité E (module d'Young),
- la limite d'élasticité  $\epsilon_y$ ,
- la contrainte à la rupture  $T_r$ ,
- la déformation à la rupture  $\epsilon_r$ .

Cette technique de mesure s'est révélée très utile pour caractériser les matériaux à l'état neuf, mais aussi pour déterminer l'évolution des propriétés mécaniques après vieillissement.

#### 4.2.2 Analyse viscoélasticimétrique (DMTA)

Les analyses viscoélasticimétriques ont été réalisées sur un viscoanalyseur METRAVIB R815 autorisant un balayage en température sur une gamme allant de -150°C à +500°C et un balayage en fréquence de 5 Hz à 1000 Hz.

Cet appareil, conçu pour mesurer la raideur complexe d'un échantillon viscoélastique, permet de déterminer les caractéristiques dynamiques des matériaux polymères, tout en étant susceptible de faire varier la fréquence, la température et le niveau de sollicitation en contrainte et en déformation.

La déformation sinusoïdale imposée à température et à fréquence données s'exprime par  $\varepsilon^*$  (en notation complexe), sous la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp(i\omega t) \quad (2.3)$$

Où  $\varepsilon_0$  = amplitude de déformation maximale  
 $\omega$  = pulsation  
 $t$  = temps  
 $i = \sqrt{-1}$

La contrainte complexe obtenue est alors déphasée par rapport à la déformation d'un angle  $\delta$ . Cette contrainte complexe  $T^*$  s'exprime par :

$$T^* = T_0 \exp[i(\omega t + \delta)] \quad (2.4)$$

Où  $T_0$  = amplitude de contrainte maximale  
 $\delta$  = angle de perte (déphasage)

Le module complexe d'élasticité  $E^*$  s'écrit alors :

$$E^* = \frac{T^*}{\varepsilon^*} = \frac{T_0}{\varepsilon_0} \cos \delta + i \frac{T_0}{\varepsilon_0} \sin \delta = E' + iE'' \quad (2.5)$$

$E'$ , le module réel (ou de conservation), représente l'énergie accumulée sous forme élastique réversible.

$E''$ , le module de perte (ou de dissipation), représente l'énergie dissipée par frottements internes dus au caractère visqueux des matériaux viscoélastiques.

Le facteur de perte traduit l'amortissement dans le matériau et se définit par :

$$\tan \delta = E''/E' \quad (2.6)$$

Cette technique nous a permis de déterminer les transitions mécaniques des matériaux à partir de l'évolution de  $\tan \delta$ .

Les expériences ont été réalisées sur des plaques d'épaisseur moyenne d'environ 2 mm pour l'EBA et le PEHD, et d'épaisseur moyenne d'environ 650  $\mu\text{m}$  pour l'époxy.

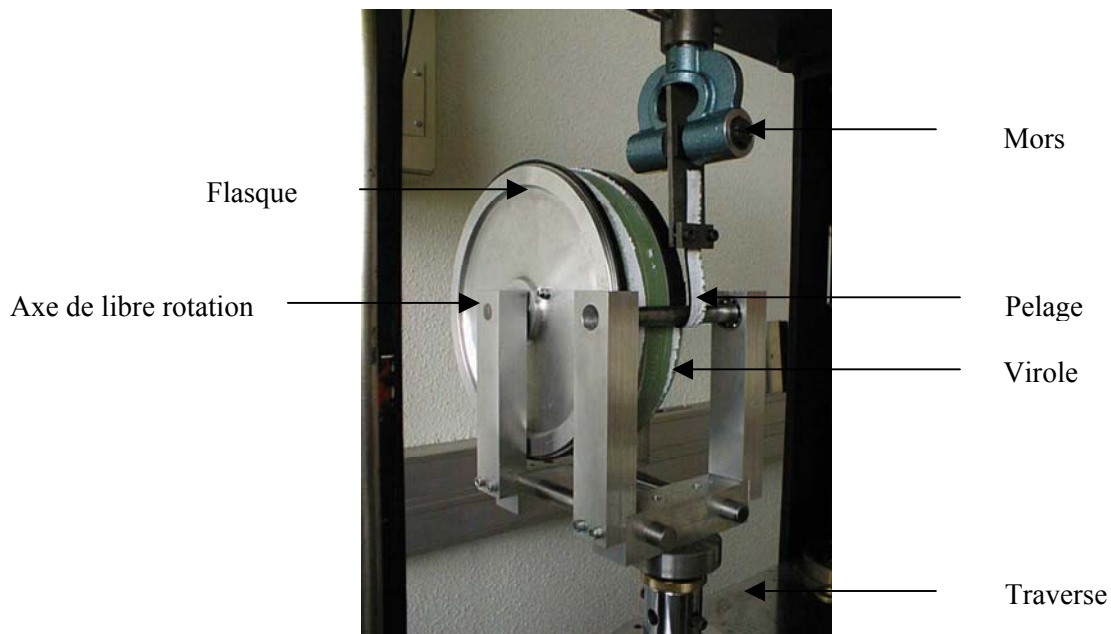
Les échantillons de dimension 50 x 20 mm<sup>2</sup>, dont l'épaisseur exacte a été mesurée avant essai, ont été sollicités en traction-compression à fréquence constante de 5 Hz sur une gamme de températures allant de -150°C à +100°C.

#### 4.2.3 Essais de pelage

Le pelage est l'une des techniques de caractérisation les plus employées dans cette étude. Grâce à cet essai, il est possible d'évaluer l'énergie nécessaire au décollement de la bande polymère du métal avant mais, surtout, après vieillissement.

La géométrie particulière des échantillons dont nous disposons (tubes cylindriques de diamètre 273 mm), a nécessité de concevoir et mettre au point un test de pelage spécifique adapté au matériau.

Le montage est présenté en Figure II.11.



*Figure II.11 : Montage de l'essai de pelage*

Il s'agit d'un essai de pelage à angle nominal contrôlé de 180 degrés dont le principe est décrit ci-dessous :

L'échantillon, de 75 mm de large, maintenu sur chacun de ses côtés par des flasques, repose en son centre sur un axe de libre rotation, d'un diamètre de 40 mm confondu avec l'axe de symétrie théorique de la virole. Cette libre rotation assurée par roulements à billes permet de minimiser les frottements liés au montage.

Le revêtement polymère est découpé en bandes de 25 mm de large, sur toute la circonférence de l'échantillon. Par la suite, chaque bande, dont le décollement est manuellement amorcé sur une longueur d'environ 100 mm, passe sous un second axe de libre rotation d'un diamètre de 15 mm qui permet de maintenir l'angle du pelage global constant à 180 degrés. De cette façon, la bande polymère épouse le rayon de courbure du cylindre lors de l'essai.

L'extrémité du ruban décollé est fixée à des mors reliés à une cellule de charge d'une capacité de 200 N, permettant une mesure directe de la force  $F$  nécessaire au pelage en fonction du temps.

L'ensemble de ce dispositif est fixé sur la traverse d'une machine de traction de type INSTRON, dont on peut faire varier la vitesse de déplacement. La vitesse de pelage, assimilée à la vitesse de descente de la traverse, peut varier de  $10^{-2}$  mm/min à 30 mm/min mais reste constante au cours d'un essai donné.

La majeure partie des essais a été réalisée à une vitesse de 5 mm/min et à température ambiante. Toutefois, pour accéder à une meilleure compréhension de certains aspects de l'étude, d'autres vitesses ont été employées. D'autre part, pour des raisons pratiques, l'intégralité du revêtement a été pelée en 6 fois consécutives.

Chaque essai permet d'obtenir la force  $F$  (N) nécessaire au décollement du polymère en fonction du temps (ou de la position sur la virole). Cette force, communément nommée force de pelage, est reliée à l'énergie de pelage  $g$  (en J/m<sup>2</sup>) par la relation suivante :

$$g = \frac{F}{L} \quad (2.7)$$

Où  $g$  = énergie de pelage (J/m<sup>2</sup>) (L'énergie totale nécessaire pour décoller une unité d'interface : liaisons de l'interface et dissipation énergétique par déformation des matériaux).

$F$  = force de pelage (N)

$L$  = largeur de bande polymère (m)

Nous utiliserons cette formule pour évaluer l'évolution des dégradations du matériau au cours du vieillissement.

En effet, bien que ce test se calque sur celui d'un essai à angle contrôlé de 180 degrés, il peut être considéré localement comme un essai à 90 degrés de par la rotation du système sur lui même. De plus,

l'énergie de pelage du système s'en trouve modifiée par la rotation de la virole, comme cela est démontré ci-dessous. L'analyse globale de l'adhésion présentée au Chapitre 1 et appliquée à notre système, nous permet de calculer l'effet que produit un déplacement élémentaire ( $dA$ ) de la bande polymère lors du pelage sur l'énergie de pelage.

La Figure II.12 présente le schéma de principe du test de pelage à angle constant que nous utilisons dans cette étude, en considérant deux états distincts.

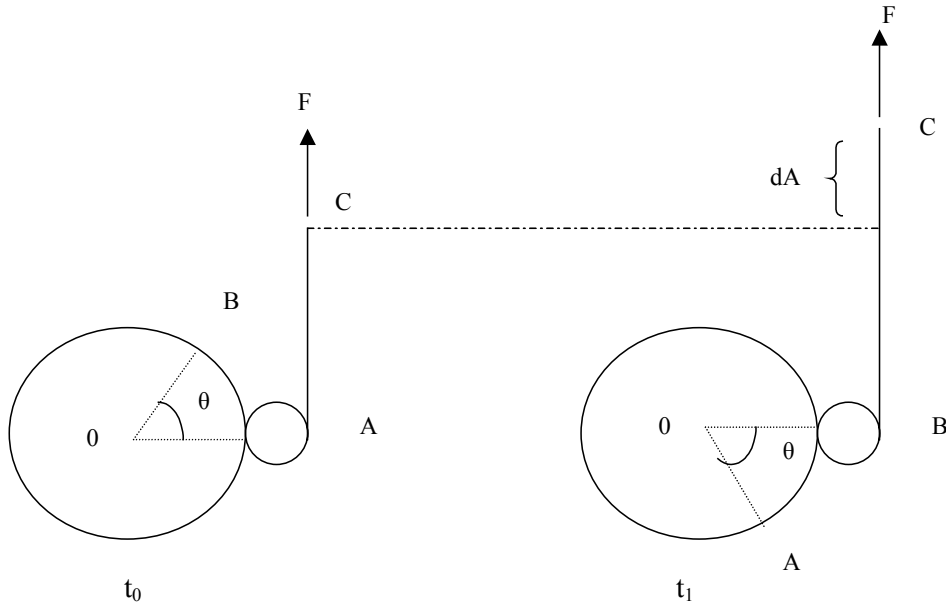


Figure II.12 : Schéma de principe du pelage adapté au matériau tri-couche

Où  $OA$  représente le rayon de l'échantillon  
 $A$  représente le point de la bande en début de décollement  
 $B$  représente le point de la bande espacé de  $A$  suivant l'angle  $\theta$

- A l'état initial ( $t_0$ ), aucune force n'est appliquée sur la bande polymère, simplement positionnée sous un rouleau qui maintient l'angle de pelage constant au cours de l'essai.

A l'état initial,  $dA = (OA) \times \theta$

- A l'instant  $t$  ( $t_1 > t_0$ ) la Figure II.12 montre la configuration du système après pelage. Une force  $F$ , appliquée à l'extrémité de la bande, a permis de la décoller du substrat d'une distance ( $dA$ ) par rapport au point  $C$ , d'origine. Si l'on suppose négligeable la déformation élastique de la bande, alors le point  $B$  sur l'échantillon s'est déplacé en  $A$  grâce à la rotation du système.

Un bilan d'énergie nous permet d'exprimer de façon simple :

- Le travail fourni au système  $W_F = F \times (dA)$  (2.8)



- Le travail nécessaire au décollement de la bande polymère :  $W_n = W \times (dA) \times L$  (2.9)

Où  $W$  est par définition l'énergie de pelage (énergie nécessaire par unité de surface pelée)

En admettant que le travail fourni au système correspond entièrement au travail nécessaire au décollement de la bande polymère, c'est à dire en négligeant entre autres les frottements parasites, nous obtenons ainsi la valeur de l'énergie de pelage de la bande:

$$W = g = \frac{F}{L} \quad (2.10)$$

### Intérêt du test

Comme nous l'avons vu au Chapitre 1, il existe un grand nombre de tests capables de traduire l'adhérence d'un système polymère fixé sur un substrat rigide. Cependant, l'essai de pelage est le plus adapté dans ce cas pour caractériser l'adhérence de notre système tout d'abord parce que l'assemblage tri-couche est déposé sur une surface métallique, ensuite, parce que sa géométrie cylindrique permet une adaptation facile de l'échantillon à ce type de test.

Les échantillons dont nous disposons pour cette étude ont une géométrie particulière qui impose l'utilisation d'un test spécifique adapté. Nous avons vu qu'il s'agit d'un matériau à caractère industriel de taille importante. Il était donc nécessaire de concevoir et mettre au point un test de pelage adapté à ce problème. Outre le fait qu'il s'adapte parfaitement à la forme de l'échantillon grâce à des flasques amovibles, ce montage possède deux axes de libre rotation nous permettant de négliger les frottements liés au montage lui même.

L'ensemble du système (virole et flasques) repose sur le premier axe, qui permet à l'échantillon de dérouler la bande polymère sans frottements.

Le second axe de rotation sous lequel passe la bande polymère assure un angle de pelage constant.

La position du rouleau (second axe de libre rotation) permet un positionnement reproductible de la bande polymère.

Ainsi, nous pouvons maîtriser au mieux les déformations au front de pelage et rapprocher nos résultats reproductibles des théories déjà connues à ce jour dans ce domaine [Gent et Jeong (1985)].

## 4.3 CARACTERISATIONS DE SURFACE

### 4.3.1 Diffraction X (Rayons.X.)

Cette méthode d'analyse permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des matériaux et ses composants.

Les essais ont été réalisés sur un diffractomètre SIEMENS D500 équipé d'un tube à cobalt avec un filtre de fer capable d'éliminer les raies  $k_\beta$  du cobalt et d'un détecteur linéaire xénon-méthane. Les plaquettes des matériaux (50 x 50 mm<sup>2</sup>) ont été balayées par un détecteur sous un angle  $2\theta$  compris entre 0 et 60°.

Ces essais ont permis de vérifier la cristallinité des échantillons thermoplastiques et de déterminer, en partie, la nature des charges de l'époxy après identification des raies du spectre obtenu.

#### 4.3.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Cette technique, largement utilisée dans l'étude, a permis d'observer les faciès de rupture des échantillons, afin de connaître l'évolution des matériaux du système tri-couche en fonction des conditions de vieillissement.

L'appareil utilisé, un MEB à émission de champ de type Léo DSM 982 GEMINI qui permet des observations à grandissement important, est capable, sous certaines conditions, d'obtenir des résolutions de l'ordre du nanomètre.

Grâce à une source haute tension qui accélère les électrons sur l'échantillon via une colonne constituée de lentilles électromagnétiques, il est possible d'obtenir un faisceau localisé très fin. Lors de l'impact, le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon, duquel plusieurs électrons sont ré-émis.

L'information diffère suivant le type d'électrons ré-émis :

- les électrons secondaires de faible énergie (environ 10 eV) forment un contraste topographique.
- les électrons rétro-diffusés de haute énergie (de l'ordre de l'intensité du faisceau incident) donnent des informations de nature chimique.

Les matériaux polymères, très peu conducteurs, ont nécessité une préparation de surface par métallisation sous vide d'une fine couche d'un mélange Au-Pd d'épaisseur 3 nm.

Les photos ont été réalisées sous une tension moyenne de 5 kV pour une distance de travail de 9 mm sur les trois matériaux.

#### 4.3.3 Microanalyse X

La microanalyse X par sonde électronique permet l'analyse de tous les éléments de nombre atomique supérieur à 4 (béryllium) dans la classification périodique des éléments. Elle est à la fois qualitative et quantitative et peut être réalisée sur un très petit volume de matière, de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ .

Les mesures, effectuées par une microsonde de type CAMECA 5X50, permettent de connaître la composition chimique des matériaux analysés.

L'échantillon qui est bombardé par un faisceau électronique primaire émet des rayonnements dont l'énergie est caractéristique d'une certaine transition électronique. En effet, lors d'une interaction inélastique avec un électron d'un niveau interne, il y a transfert de cet électron, soit par excitation vers un niveau externe inoccupé, soit par ionisation vers le continuum. La lacune formée lors du processus est instantanément comblée par un électron externe.

Cette transition provoque une libération d'énergie, caractéristique dans notre cas d'une émission radiative associée à l'atome ionisé. Il est alors possible d'obtenir des informations élémentaires sur la nature de l'atome.

Avant chaque observation, nos échantillons, très peu conducteurs, ont été métallisés par dépôt de carbone d'une épaisseur d'environ 300 Angströms. Ils ont ensuite été observés à la sonde sous une tension de 10 kV et une intensité de faisceau de 30 mA.

Cette technique a permis de déterminer par dosage une partie de la composition de la résine époxyde, ainsi que la caractérisation de l'interface Ep/métal rencontrée lors de certains vieillissements.

## 5 CONCLUSIONS

L'utilisation de techniques de caractérisation adaptées nous a permis de mieux connaître les matériaux de cette étude.

Comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, l'assemblage polymère en lui même se compose de trois matériaux distincts, qui remplissent chacun une fonction particulière au sein du collage.

L'époxy, déposé en fine couche sur le métal sert de primaire d'adhérence. L'EBA, extrudé sur l'époxy sert, quant à lui, d'intermédiaire dans le collage pour réunir les fonctions polaires et apolaires de l'assemblage. Il fait la jonction avec le PEHD, déposé en plus forte épaisseur qui joue le rôle de revêtement protecteur épais.

Nous avons pu apprécier la complexité de cet assemblage qui réunit trois matériaux de nature différente qui réagiront probablement différemment suivant les sollicitations que nous leurs imposerons.

Dans ce sens, toutes les techniques d'analyses présentées vont nous permettre de déterminer des paramètres importants de cette étude suivant les caractéristiques physico-chimiques, mécaniques et de composition de surface.

En dehors de ces techniques de caractérisation classiques, nous avons conçu et mis au point un test de pelage spécialement adapté à la géométrie particulière de notre système tri-couche.

Cet essai devra nous permettre de quantifier l'énergie de pelage du système avant et après vieillissement du matériau.

Sa particularité réside dans l'existence d'un axe de libre rotation sous lequel se positionne la bande polymère qui doit permettre de maintenir une déformation constante au front de pelage et de conserver un angle de pelage « contrôlé » au cours de l'essai.

Outre l'aspect composition de matériaux, les techniques d'analyses vont nous permettre de déterminer pour les trois matériaux un état de référence (état initial) qui devra nous servir dans la suite de l'étude à comprendre les types de dégradations auxquelles sont soumis nos matériaux de façon individuelle, mais aussi l'assemblage lui même.

## CHAPITRE 3

### CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE ET MECANIQUE DES POLYMERES

CHAPITRE 3 :  
 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE ET  
 MECANIQUE DES POLYMERES

---

<b>1</b>	<b>VIEILLISSEMENT DU PEHD ET DE L'EBA.....</b>	<b>52</b>
1.1	RESULTATS DES ESSAIS DE GRAVIMETRIE.....	52
1.1.1	Vieillissement du PEHD.....	53
1.1.2	Vieillissement de l'EBA.....	59
1.2	ETUDE DE LA TRANSITION VITREUSE PAR DSC.....	62
1.3	EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES.....	63
1.3.1	Résultats des essais de DMTA.....	63
1.3.2	Résultats des essais de traction.....	64
1.4	REMARQUES.....	66
<b>2</b>	<b>VIEILLISSEMENT DE L'EPOXY .....</b>	<b>66</b>
2.1	RESULTATS DES ESSAIS DE GRAVIMETRIE.....	66
2.1.1	Vieillissement dans l'eau distillée.....	66
2.1.2	Vieillissement en solution saline.....	69
2.2	PHENOMENES DE PLASTIFICATION.....	71
2.3	OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES.....	72
2.4	COMPOSITION DE LA RESINE.....	74
2.5	ETUDE DES PROCESSUS DE DEGRADATION DANS L'EAU DISTILLEE.....	75
2.6	EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE.....	78
2.7	ETUDE DES PROCESSUS DE DEGRADATION EN SOLUTION SALINE.....	79
<b>3</b>	<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>83</b>

L'objectif de cette étude étant une meilleure compréhension des phénomènes de vieillissement et de dégradation des revêtements polymères des canalisations, nous avons effectué une caractérisation des polymères constitutifs, à la fois d'un point de vue physico-chimique et mécanique.

Comme nous l'avons expliqué au précédent chapitre, le revêtement en lui-même est formé de trois matériaux successivement déposés sur la canalisation en acier. Le PEHD et l'EBA appartiennent à la classe des thermoplastiques, tandis que l'époxy appartient à la classe des thermodurcissables. Étant donnée les natures très différentes de ces matériaux, nous avons choisi de décomposer ce chapitre en deux parties :

- Une première partie qui traitera du vieillissement du PEHD et de l'EBA, considérés de même nature.
- Une seconde partie qui traitera du vieillissement de l'époxy.

Chacune de ces parties tentera, en fonction des caractéristiques des matériaux, de fournir des éléments de réponse sur le mode de vieillissement de chacun d'eux en employant des techniques d'analyses adaptées.

## **1 VIEILLISSEMENT DU PEHD ET DE L'EBA**

Nous allons tout d'abord nous intéresser au vieillissement en immersion en milieu aqueux aéré et à température contrôlée des deux matériaux formant la couche externe de l'assemblage tri-couche. Pour réaliser cette étude, nous disposons de plaques distinctes de PEHD et d'EBA d'épaisseur moyenne d'environ 2 mm. Ces dernières vont nous permettre de réaliser plusieurs séries d'essais pour évaluer leur vieillissement, en effectuant au cours de l'essai des mesures périodiques de masse des échantillons.

### **1.1 RESULTATS DES ESSAIS DE GRAVIMETRIE**

L'absorption a été déterminée grâce à des essais de gravimétrie.

Cette étude qui doit nous permettre de connaître l'évolution de la masse des échantillons en fonction du temps de vieillissement a été réalisée sur des plaquettes de matériau massif (PEHD et EBA) de 20 x 30 mm<sup>2</sup> chacune et d'épaisseur 2 mm dont nous ne connaissons ni le processus de fabrication, ni la composition exacte. Ces plaquettes ont été maintenues immergées en solution à quatre températures différentes (20, 35, 40 et 60°C).

Le protocole de vieillissement adopté ici est conforme à celui décrit au Chapitre 2.

Les échantillons ont été régulièrement prélevés des solutions de vieillissement, séchés, puis pesés sur une balance de marque METTLER AT 250 d'une sensibilité de 10<sup>-5</sup> grammes. La mesure a été effectuée dès que nous avons constaté que la masse restait stable.

Les vieillissements, d'une durée totale d'environ 16000 heures (environ 2 ans), ont été réalisés d'une part dans l'eau distillée, d'autre part en solution saline (NaCl 1g/l).

L'ensemble des essais a été triplé pour chaque condition expérimentale, et les mesures ont été réalisées de manière décalée dans le temps pour s'affranchir au mieux d'éventuelles erreurs de mesure expérimentales.

### 1.1.1 Vieillessement du PEHD

#### Dans l'eau distillée

La Figure III.1 présente l'évolution du rapport de la masse ( $m_t/m_\infty$ ) tel que défini au chapitre 2, en fonction de la racine carrée du temps à 20, 35, 40 et 60°C dans l'eau distillée. La méthode de détermination de  $m_\infty$  est présentée plus loin dans cette section.

Dans un souci de clarté, nous avons séparé les résultats en deux graphiques distincts. L'un présente les résultats à 20 et 40°C, l'autre à 35 et 60°C.

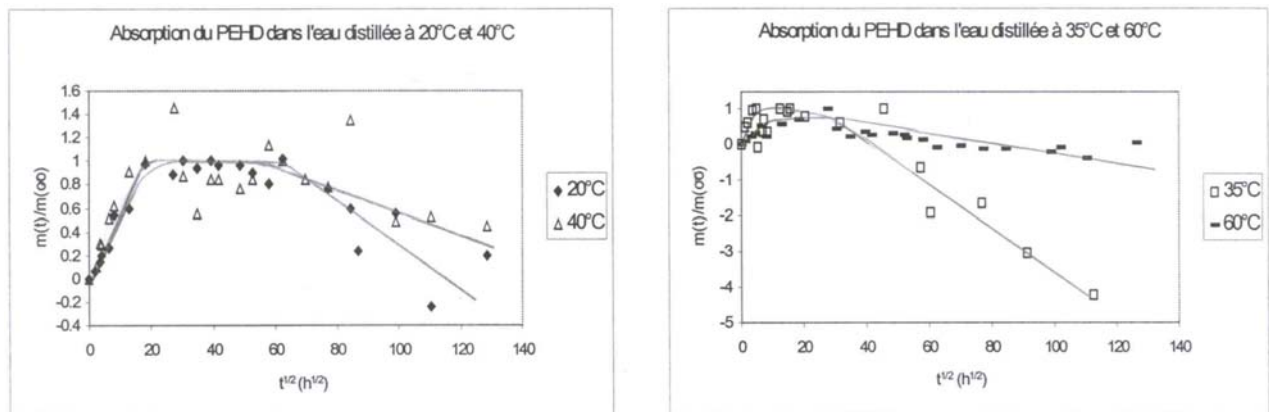


Figure III.1 : Absorption du PEHD dans l'eau distillée à 20 et 40°C,  
et à 35 et 60°C

L'allure générale de ces courbes montre qu'il ne s'agit pas, à long terme, d'une diffusion de type Fickien et qu'il existe plusieurs processus de vieillissement.

Sur chaque figure, nous observons deux parties bien distinctes, et ce, quelle que soit la température d'essai :

- Une première partie correspondant à une phase ascendante d'absorption d'eau, où le poids de l'échantillon est croissant ce qui indique une pénétration d'eau dans les parties amorphes du matériau jusqu'à saturation.
- Une seconde partie relativement stable qui caractérise un 'pseudo plateau' de diffusion.
- Une troisième partie correspondant à une phase descendante, où le poids de l'échantillon décroît progressivement pour devenir négatif. Nous assistons vraisemblablement dans cette partie à une réorganisation interne et un lessivage de certains composants du matériau. Toutefois, même si la perte de masse est inhabituelle pour des polyoléfines, ce type de comportement ne nous est pas

totalelement inconnu au laboratoire. Plusieurs études ont déjà traité de ce genre d'absorption [Shanahan et coll. (1993), Xiao et Shanahan (1997) a, Shanahan et Auriac (1998)].

Bien que les comportements en vieillissement soient globalement semblables pour toutes les températures (phase d'absorption, pseudo plateau puis lessivage), nous remarquons tout de même quelques « écarts » sur les valeurs à 35°C.

Nous constatons que le lessivage est beaucoup plus important à cette température par rapport à ce que l'on aurait pu attendre, d'après l'allure des autres courbes.

Rien ne nous permet pourtant d'identifier ces phénomènes singuliers à cette température en dehors d'un changement de série d'échantillonnage, a priori de constitution identique aux autres. Des analyses I.R. réalisées sur les échantillons vieillis ne nous ont pas permis d'observer de modifications significatives du milieu de vieillissement (changement de couleur, pH...), ni de l'aspect du matériau en lui même (par observations microscopiques MEB).

De plus, le manque d'informations sur l'exacte composition du matériau ne nous a pas permis d'attribuer cette perte de masse à la disparition d'un composé en particulier.

### Détermination des coefficients de diffusion

Bien qu'il ne s'agisse pas d'une absorption totalement Fickienne sur l'ensemble du vieillissement, nous faisons l'hypothèse que la première partie de la courbe, acceptablement linéaire en fonction de la racine carrée du temps, satisfait à ces lois.

Pour chaque température de vieillissement, nous avons estimé une valeur de  $m(\infty)$  dépendante de la valeur à saturation  $M(\infty)$  ( $m(\infty) = M(\infty) - M(0)$ ) et déterminée au « plateau d'absorption ». Cette valeur de  $M(\infty)$  a été déterminée sur la partie « stable » de la courbe d'absorption, avant le phénomène de décroissance observée. Ceci revient à dire que nous supposons que l'essentiel de l'absorption est achevé avant que le phénomène de décroissance, vraisemblablement lié à un processus de lessivage, ne soit dominant [Shanahan et Auriac (1998)].

Ainsi, grâce à l'équation 
$$\frac{m(t)}{m(\infty)} = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (3.1)$$

nous allons pouvoir évaluer les coefficients de diffusion apparents à chaque température.

Le Tableau III.1 présente un récapitulatif des coefficients de diffusion de l'eau distillée dans le PEHD à 20, 35, 40 et 60°C, obtenu en exploitant les valeurs de  $m(\infty)$  estimées.

Notons déjà à partir des résultats du Tableau III.1 présenté ci dessous, que la valeur du coefficient de diffusion à 35°C est anormale et ne suit pas la progression croissante attendue en fonction de la température.



Températures T (°C)	Coefficient de diffusion $D_{\text{PEHD eau}}$ (m <sup>2</sup> /s)
20	$3,6 \cdot 10^{-13}$
35	$9,3 \cdot 10^{-12}$
40	$1,3 \cdot 10^{-12}$
60	$1,5 \cdot 10^{-12}$

Tableau III.1 : Récapitulatif des coefficients de diffusion de l'eau distillée dans le PEHD vieilli dans l'eau distillée à 20, 35, 40 et 60°C

En supposant que le coefficient de diffusion suit une loi de type Arrhénius, la dépendance du temps est

donnée par l'équation (3.2) 
$$D = D_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.2)$$

Où  $D$  = coefficient de diffusion

$E_a$  = énergie d'activation

$T$  = température

$R$  = constante des gaz

Par conséquent, un graphique de  $\ln(D)$  en fonction de  $1/T$  devrait nous donner une droite de pente

négative et de valeur  $-\frac{E_a}{R}$

La Figure III.2 présente la variation du logarithme de  $D$  en fonction de  $1/T$  pour le PEHD.

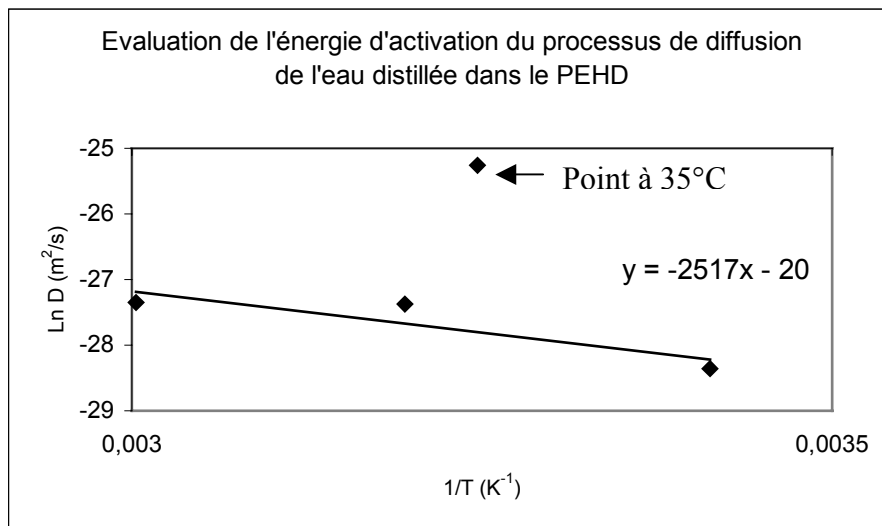


Figure III.2 : Estimation de l'énergie d'activation du processus de diffusion de l'eau distillée dans le PEHD

La Figure III.2 identifie le problème que nous avons rencontré dans les essais de gravimétrie à 35°C. Ce phénomène se traduit sur cette figure par l'existence d'un point inattendu à cette température. En dehors de cette anomalie, et si nous considérons les dispersions importantes obtenues sur les mesures de gravimétrie, l'obtention d'une droite passant près des autres points reste satisfaisante, ce qui confirme en un sens le calcul du coefficient de diffusion en supposant l'absorption fickienne valable en première approximation.

L'énergie d'activation calculée, abstraction faite du point à 35°C, est d'environ 21 kJ/mole (17 kJ/mole avec le point à 35°C).

L'écart entre les deux valeurs est assez faible malgré les différences observées sur les courbes présentées sur la Figure III.1. Toutefois, les valeurs absolues des quantités d'eau absorbées sont faibles et la dispersion des résultats non négligeable.

#### En solution saline

Des essais de même nature ont été réalisés en solution saline (NaCl 1g/l) à 20, 35, 40 et 60°C.

La Figure III.3 présente les résultats d'absorption obtenus, toujours sur le PEHD.

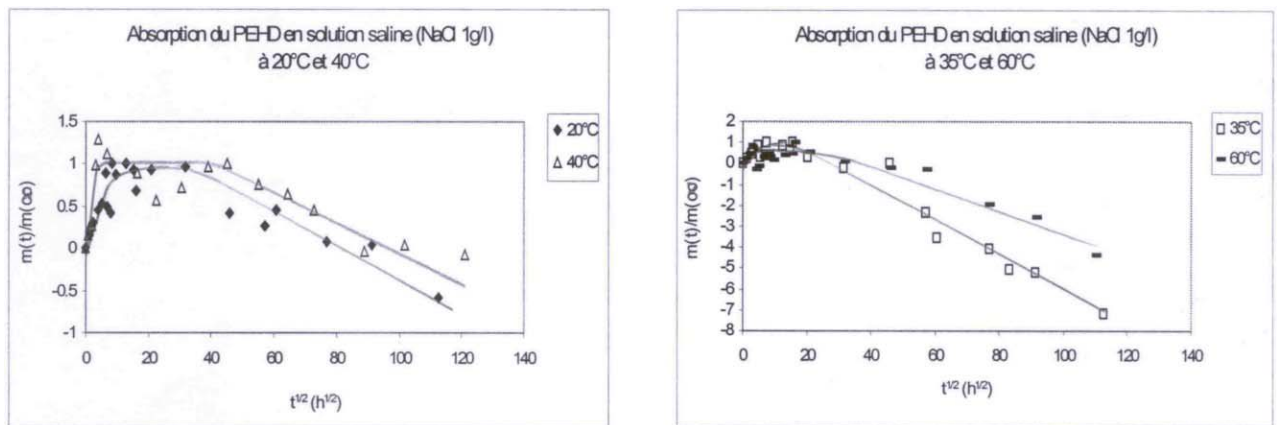


Figure III.3 : Absorption du PEHD vieilli en solution saline (NaCl 1g/l) à 20 et 40°C, et à 35 et 60°C

Tout comme pour les vieillissements dans l'eau aux mêmes températures, nous pouvons observer deux parties distinctes.

La première partie de la courbe d'absorption montre une prise de poids des échantillons rapide et régulière. Le matériau semble cette fois atteindre un « palier d'absorption » mieux défini. Toutefois, cette absorption est du même ordre de grandeur que pour un vieillissement dans l'eau distillée (0,1% au maximum d'absorption).

La seconde partie des courbes nous permet d'observer une décroissance de l'absorption pour toutes les températures d'essais.

Nous constatons que ce phénomène est toujours plus prononcé à 35°C.

Le lessivage observable à partir de  $t^{1/2} \sim 50 \text{ h}^{1/2}$  à 35°C existe aussi à 60°C mais plus faiblement.

Dans la deuxième partie des courbes, les échantillons vieillis à 20 et 40°C tendent à revenir à leur poids initial. Certainement qu'à plus long terme, un phénomène de lessivage aussi prononcé qu'à 35 et 60°C serait observable.

En posant les mêmes hypothèses que pour le PEHD vieilli dans l'eau distillée (diffusion fickienne en première approximation), nous avons calculé les coefficients de diffusion de l'eau dans le PEHD immergé en solution saline (NaCl 1g/l) à 20, 35 40 et 60°C.

Le Tableau III.2 présente un récapitulatif de ces coefficients de diffusion obtenus pour une immersion en solution saline (NaCl 1g/l) en fonction des températures d'essais.

Températures T (°C)	Coefficients de diffusion $D_{\text{PEHD salin}}$ (m <sup>2</sup> /s)
20	$2,3 \cdot 10^{-12}$
35	$9,5 \cdot 10^{-12}$
40	$2,1 \cdot 10^{-11}$
60	$5,5 \cdot 10^{-11}$

*Tableau III.2 : Récapitulatif des coefficients de diffusion de l'eau dans le PEHD immergé en solution saline (NaCl 1g/l) à 20, 35, 40 et 60°C.*

Bien que les deux types de vieillissements dans l'eau distillée et en solution saline (NaCl 1g/l) donnent des résultats assez semblables (courbes d'absorption relativement semblables comprenant une partie ascendante, puis une partie descendante, absorption relative maximale de l'ordre de 0,1% au « palier »), nous pouvons constater, une différence entre les coefficients de diffusion à une même température.

Ceux obtenus après un vieillissement en milieu salin (NaCl 1g/l) sont plus importants que ceux obtenus après un vieillissement dans l'eau distillée. Le changement de milieu de vieillissement a très certainement influencé ce paramètre.

D'autre part, la valeur du coefficient de diffusion à 35°C ne semble pas correcte et ne suit pas la progression logique attendue de ce type d'essais en fonction de la température.

L'énergie d'activation, calculée à partir de la droite obtenue en portant le logarithme de D en fonction de 1/T (Figure III.4) est cette fois de l'ordre de 64 kJ/mole.

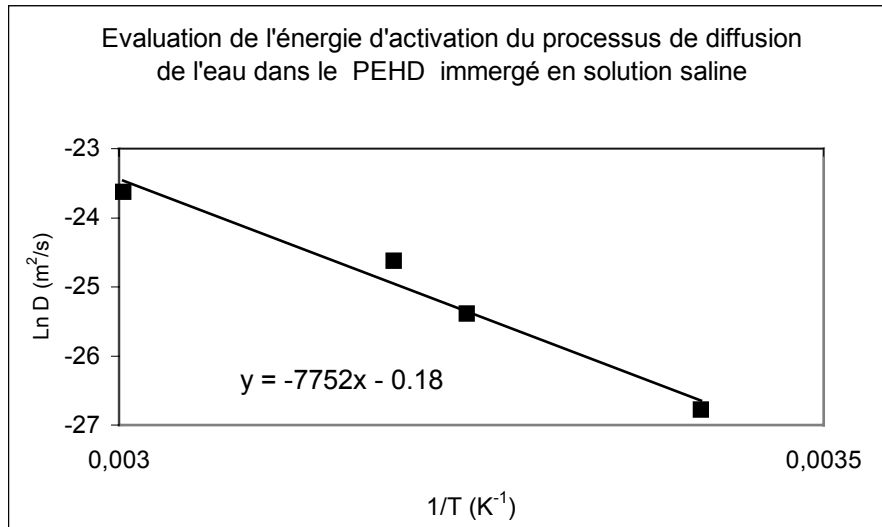


Figure III.4 : Evaluation de l'énergie d'activation du processus de diffusion de l'eau dans le PEHD immergé en solution saline (NaCl 1g/l)

### Remarques

Les deux types de vieillissement montrent des caractéristiques assez semblables. Les courbes ont la même allure et se décomposent en deux parties :

- L'une ascendante et linéaire sur laquelle l'eau pénètre dans les parties amorphes du polymère et à partir de laquelle nous estimons un coefficient de diffusion en supposant la diffusion fickienne en première approximation [Guadano et coll. (1999)].
- L'autre, descendante et montrant un lessivage plus prononcé à 35°C et 60°C.

Bien que l'absorption du matériau dans l'eau distillée n'atteigne pas un palier aussi distinctement qu'en solution saline, il n'en reste pas moins que ces dernières sont du même ordre de grandeur compte tenu de la dispersion des mesures expérimentales (de l'ordre de 0.1% d'absorption d'eau au palier). Ce type de valeur a déjà été observé par Tudorachi et coll. pour des vieillissements de polyéthylène dans le sol [Tudorachi et coll (2000)].

Cependant, bien que les comportements en vieillissement soient très proches, nous remarquons que l'énergie d'activation estimée pour des vieillissements en solution saline est trois fois supérieure à celle estimée pour des vieillissements dans l'eau distillée. Généralement, l'énergie d'activation du processus de diffusion de l'eau dans le polyéthylène se situe autour de 30 kJ/mole [van Krevelen (1990)].

Malgré certains doutes concernant la précision des valeurs obtenues, il reste clair que l'absorption des milieux aqueux par le PEHD reste faible, comme ce que nous attendions.

### 1.1.2 Vieillissement de l'EBA

#### Dans l'eau distillée

Des essais de gravimétrie ont été réalisés sur des plaquettes d'EBA dans des conditions similaires de températures et de milieux.

La Figure III.5 présente les résultats d'absorption ( $\frac{m(t)}{m(\infty)}$ ) en fonction de la racine carrée du temps pour des vieillissements dans l'eau distillée à 20, 35, 40 et 60°C.

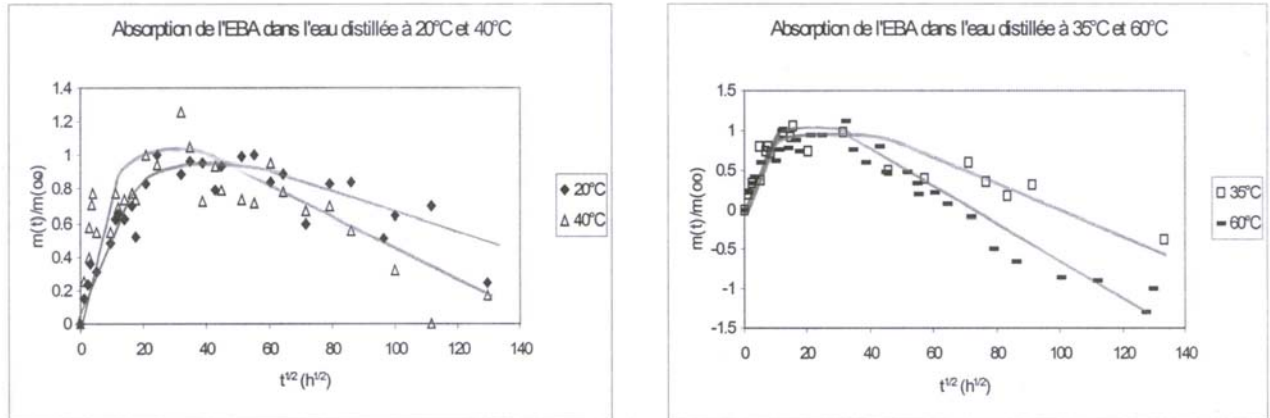


Figure III.5 : Absorption de l'EBA dans l'eau distillée à 20 et 40°C, et 35 et 60°C

Les résultats de ces essais en température sont très proches de ceux obtenus pour le PEHD.

Dans la première partie des courbes, quelle que soit la température, nous observons une augmentation de la masse, puis, après avoir atteint un maximum, nous distinguons à nouveau une perte de masse progressive accentuée à 60°C.

Toutefois, cette perte de masse relativement prononcée à 60°C qui montre un lessivage du matériau dans ces conditions reste encore très faible en valeur absolue. Ce phénomène semble similaire aux autres températures, où nous observons une décroissance progressive de la masse, mais cependant de manière atténuée.

Tout comme pour le PEHD, l'absorption relative de l'ordre de 0,1% reste faible.

#### En solution saline

Les mêmes essais ont été réalisés cette fois en solution saline (NaCl 1g/l), toujours dans les mêmes conditions de vieillissement.

La Figure III.6 présente l'évolution de l'absorption de l'EBA en fonction de la racine carrée du temps.

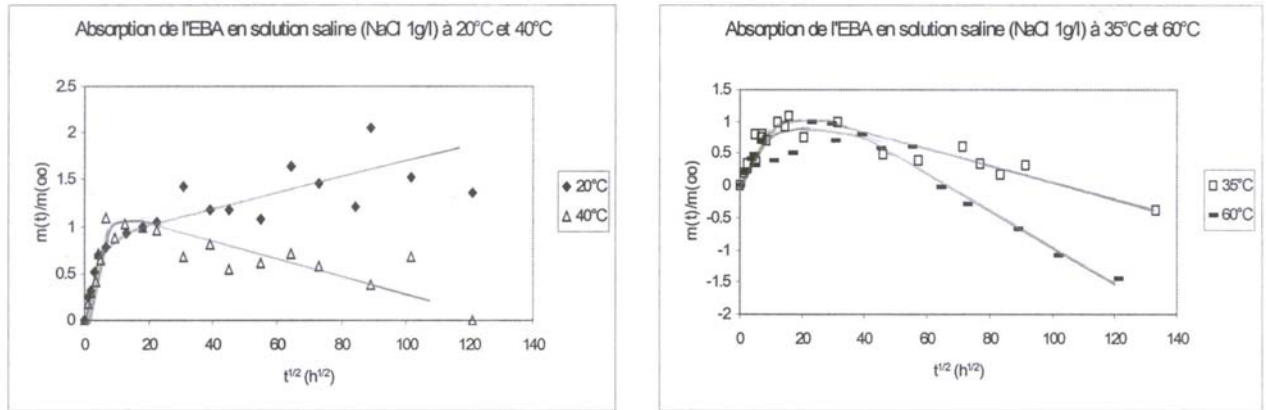


Figure III.6 : Absorption de l'EBA en solution saline (NaCl 1g/l) à 20 et 40°C, et à 35 et 60°C

Là encore, à 35, 40 et 60°C, le même schéma de vieillissement se reproduit. Après une prise de masse dans la première partie du vieillissement, nous observons, après passage d'un maximum (absorption relative au palier de l'ordre de 0,1%), une décroissance de l'absorption qui redescend sous le seuil initial pour les vieillissements à 60°C.

En revanche, à 20°C, la prise de masse semble se stabiliser. La phase de décroissance n'est pas encore atteinte.

Globalement, la similarité des résultats gravimétriques entre le PEHD et l'EBA nous a conduit à utiliser les mêmes hypothèses de diffusion fickienne en première approximation (absorption linéaire en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement sur les temps courts de vieillissement) pour calculer les coefficients apparents de diffusion de l'eau dans l'EBA à chaque température lors de l'immersion dans l'eau distillée et en solution saline (NaCl 1g/l).

Le Tableau III.3 regroupe l'ensemble de ces données.

Températures T (°C)	Coefficients de diffusion	
	$D_{EBA_{eau}}$ ( $m^2/s$ )	$D_{EBA_{salin}}$ ( $m^2/s$ )
20	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$
35	$7,15 \cdot 10^{-12}$	$5,3 \cdot 10^{-12}$
40	$8,2 \cdot 10^{-12}$	$6,2 \cdot 10^{-12}$
60	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$

Tableau III.3 : Récapitulatif des coefficients de diffusion de l'eau dans l'EBA à 20, 35, 40 et 60°C lors de l'immersion dans l'eau distillée et en solution saline.

Ces coefficients de diffusion nous ont permis d'estimer une énergie d'activation du processus de diffusion de l'eau dans l'EBA pour chaque milieu de vieillissement.

Pour un vieillissement dans l'eau distillée, nous avons obtenu une énergie d'activation  $E_{a \text{ EBA eau}} = 34 \pm 3 \text{ kJ/mole}$ .

Pour un vieillissement en solution saline, nous avons obtenu une énergie d'activation  $E_{a \text{ EBA salin}} = 28 \pm 5 \text{ kJ/mole}$ .

### Remarques

La similarité des résultats entre PEHD et EBA paraît cohérente puisque ces deux polymères appartiennent à la même classe de matériaux : l'EBA est un copolymère d'éthylène. Leur composition commune suggère donc un comportement en vieillissement assez proche.

En revanche, si nous n'avons pas observé de dégradation macroscopique du PEHD, les échantillons d'EBA, blancs d'origine sont devenus jaunes, preuve d'un certain vieillissement.

Ces premiers essais de gravimétrie ont montré un vieillissement peu important du PEHD et de l'EBA. Le Tableau III.4 présente les absorptions maximales (déterminées au « pseudo palier » d'absorption) du PEHD et de l'EBA vieilli dans l'eau distillée et en solution saline (NaCl 1g/l) en fonction de chaque température de vieillissement.

T (°C)	Absorption dans l'eau distillée (%)				Absorption en solution saline (NaCl 1g/l) (%)			
	20	35	40	60	20	35	40	60
PEHD	0,05	0,035	0,075	0,09	0,025	0,015	0,045	0,075
EBA	0,07	0,07	0,095	0,11	0,035	0,035	0,05	0,065

*Tableau III.4 : Absorption maximale du PEHD et de l'EBA vieilli dans l'eau distillée et en solution saline (NaCl 1g/l) en fonction de la température d'essai  $(M(max)-M(o))/M(o) \cdot 100$*

L'absorption, s'accompagnant parfois de petits signes de dégradation, est relativement faible qu'il s'agisse d'un vieillissement dans l'eau distillée ou en solution saline (NaCl 1g/l) (de l'ordre de 0,1%).

Nous avons voulu confirmer ces résultats par d'autres essais de vieillissement.

## 1.2 ETUDE DE LA TRANSITION VITREUSE PAR ATD

Dans un premier temps, afin de savoir si le vieillissement influait sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), nous avons étudié l'évolution des matériaux par ATD. Nous avons vu au Chapitre 1 qu'une baisse de la  $T_g$  au cours du temps s'associe généralement à une perte de propriétés mécaniques du matériaux.

Les essais ont été réalisés suivant le protocole présenté au Chapitre 2.

L'échantillon de polymère, de quelques milligrammes est introduit après vieillissement dans un creuset en aluminium, puis soumis à des températures comprises entre  $-150^{\circ}\text{C}$  et  $200^{\circ}\text{C}$ .

La littérature, assez partagée sur le domaine de température de transition vitreuse associée au polyéthylène, nous précise tout de même que l'une des transitions se situe entre  $-120^{\circ}\text{C}$  et  $-110^{\circ}\text{C}$  [Jang et coll. (1985), van Krevelen (1990)]. Nous allons désormais identifier cette transition avec la transition vitreuse à température  $T_g$ .

L'échantillon, refroidi sous azote nous a permis d'obtenir l'information souhaitée.

La Figure III.7 présente l'évolution de la température de transition du PEHD en fonction du temps de vieillissement dans cette gamme particulière de température comprise entre  $-140^{\circ}\text{C}$  et  $-70^{\circ}\text{C}$ .

La  $T_g$  a été déterminé au point d'inflexion de chaque courbe.

- $T_{g1}$  se situe vers  $-116^{\circ}\text{C}$  et représente la température de transition vitreuse obtenue à partir d'un échantillon non vieilli (courbe 1).
- $T_{g2}$  se situe vers  $-118^{\circ}\text{C}$  et représente la température de transition vitreuse obtenue à partir d'un échantillon vieilli 30 jours à  $60^{\circ}\text{C}$  dans l'eau distillée (courbe 2).
- $T_{g3}$  se situe vers  $-119^{\circ}\text{C}$  et représente la température de transition vitreuse obtenue à partir d'un échantillon vieilli 60 jours à  $60^{\circ}\text{C}$  dans l'eau distillée (courbe 3).

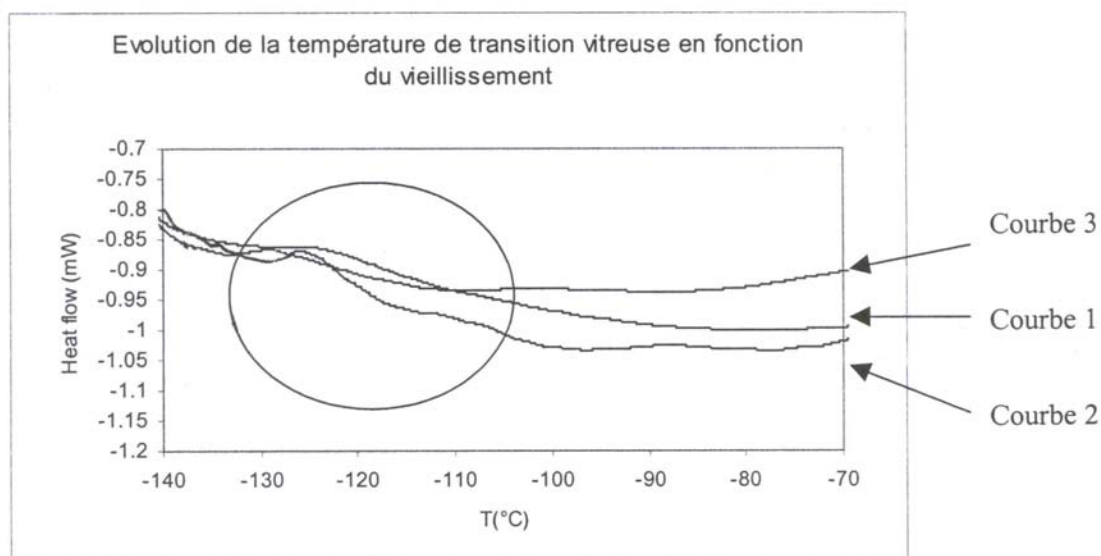


Figure III.7 : Evolution de la  $T_g$  du PEHD après vieillissement dans l'eau distillée à  $60^{\circ}\text{C}$



Comme nous pouvons le constater, la température de transition vitreuse est parfois difficile à déterminer. Bien que nous sachions qu'elle se trouve aux alentours de  $-110^{\circ}\text{C}$ , nous observons dans certains cas plusieurs valeurs susceptibles de lui être associée (courbe 2).

De manière générale, nous avons déterminé une transition vitreuse du PEHD non vieilli vers  $-120^{\circ}\text{C}$ .

Nous pouvons constater que cette  $T_g$  ne varie presque pas au cours du vieillissement.

L'absorption d'eau relativement faible ne semble pas modifier la structure du matériau de façon marquée.

Des résultats similaires ont été observés sur les échantillons d'EBA testés dans les mêmes conditions de vieillissement (eau distillée à  $60^{\circ}\text{C}$ ).

Nous n'avons pas observé de changement significatif de la température de transition vitreuse entre les échantillons non vieillis et ceux vieillis 30 jours et 60 jours dans l'eau distillée à  $60^{\circ}\text{C}$ . La  $T_g$  est restée stable autour de  $-120^{\circ}\text{C}$ .

Ceci peut s'expliquer par la similitude des comportements en vieillissement du PEHD et de l'EBA.

### 1.3 EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES

#### 1.3.1 Résultats des essais de DMTA

Les essais de viscoélasticimétrie montrent la même tendance que ceux obtenus par DSC. Le protocole d'essais des échantillons est conforme à celui décrit au Chapitre 2.

Après 60 jours de vieillissement dans l'eau distillée, les plaquettes de PEHD et d'EBA de dimensions  $20 \times 50 \text{ mm}^2$  ont été sollicitées en traction-compression entre  $-150^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$  à une fréquence de 5Hz.

La Figure III.8 présente une comparaison de l'évolution du module  $E'$  et de  $\tan\delta$  en fonction de la température entre un échantillon non vieilli et un échantillon vieilli 60 jours à  $60^{\circ}\text{C}$  dans l'eau distillée.

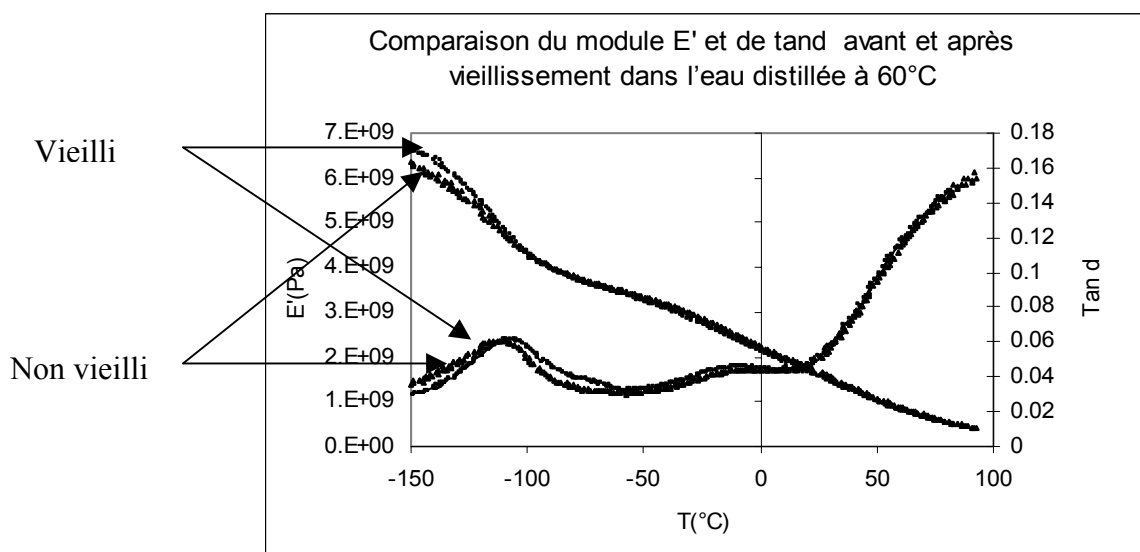


Figure III.8 : Comparaison du module  $E'$  et de  $\tan\delta$  avant et après vieillissement à  $60^{\circ}\text{C}$  dans l'eau distillée

La Figure III.8 nous permet d'observer les transitions précédemment observées sur les essais de DSC.

La première relaxation, caractéristique d'une transition  $\gamma$  ( $\equiv T_g$ ), se situe aux environs de  $-110^\circ\text{C}$ .

Puis, nous observons une seconde relaxation, caractéristique d'une transition  $\beta$ , qui se situe aux alentours de  $0^\circ\text{C}$ .

Enfin, nous observons une dernière relaxation, cette fois de type  $\alpha$ , vers  $100^\circ\text{C}$ .

Cet essai nous a permis de mettre en évidence la présence des deux transitions supplémentaires  $\alpha$  et  $\beta$  du polyéthylène.

Ces résultats, attribués au taux de branchement de groupes  $-\text{CH}_2$  dans le polymère, sont conformes à ceux observés dans la littérature concernant les PEHD [Ward (1983), Kline et coll. (1956)].

D'un point de vue vieillissement, nous pouvons constater, qu'il n'existe pas de différence significative ni sur le module  $E'$ , ni sur la valeur de  $\tan\delta$  entre les échantillons non vieillis et vieillis 60 jours à  $60^\circ\text{C}$  dans l'eau distillée. Les courbes sont presque superposées, montrant qu'il n'existe pas de dégradation importante, du moins à ce stade de vieillissement.

A nouveau, nous avons observé le même type de comportement pour l'EBA. Les courbes illustrant la variation du module de perte et de  $\tan\delta$  sont superposées et ne montrent pas de vieillissement apparent particulier.

### 1.3.2 Résultats des essais de traction

Nous avons voulu voir si un vieillissement à plus long terme provoquait un endommagement plus important de ces deux matériaux. Pour ce faire, nous avons réalisés des essais de traction avant et après vieillissement.

Les éprouvettes sous forme d'haltères ont été usinées suivant la norme ISO 527-2 à partir des plaques de PEHD et d'EBA d'environ 2 mm d'épaisseur, puis vieillis dans l'eau distillée à  $60^\circ\text{C}$  pendant 8 mois. Elles ont ensuite été testées à une vitesse  $v=5\text{mm/min}$ , grâce à l'essai de traction décrit au Chapitre 2.

La Figure III.9 présente une comparaison des contraintes en fonction de la déformation obtenues avant et après vieillissement du PEHD.

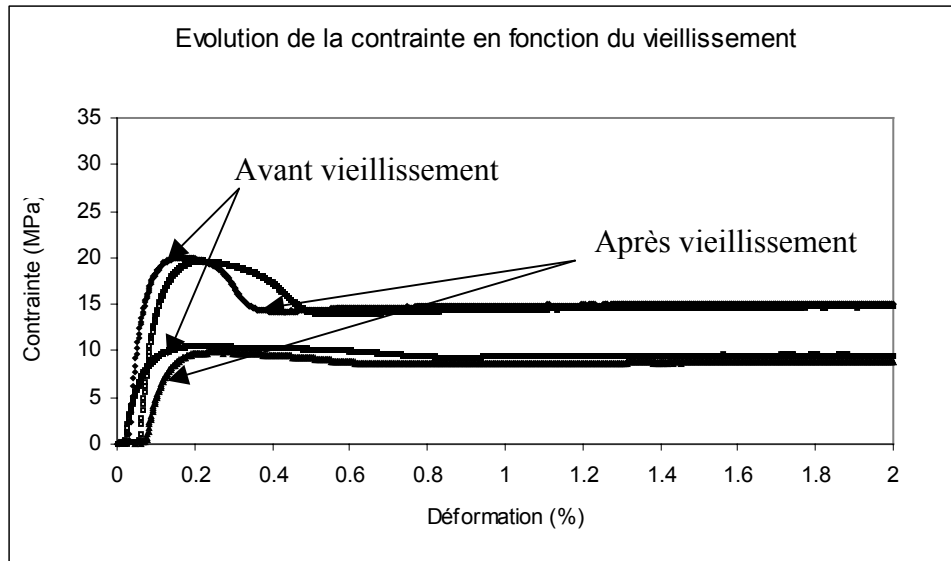


Figure III.9 : Comparaison des contraintes en fonction de la déformation avant et après vieillissement du PEHD et de l'EBA dans l'eau distillée à 60°

Comme nous pouvons l'observer, la courbe de contrainte-déformation peut se décomposer en quatre parties distinctes :

Une première partie de courbe, ascendante et linéaire jusqu'à environ 20 MPa, permet de déterminer le module d'élasticité apparent du matériau. Dans cette partie, la déformation reste réversible.

Passé ce stade, nous assistons à une première transformation de l'éprouvette liée à un phénomène de striction.

Le module « chute » assez rapidement pour atteindre un plateau de déformation à contrainte presque constante. La striction se propage à travers tout l'échantillon provoquant une orientation des chaînes avant une augmentation de contrainte suivie d'une rupture totale [Mercier et coll. (1989)].

Qu'il s'agisse d'une éprouvette vieillie 8 mois dans l'eau distillée à 60°C ou non vieillie, les courbes sont très similaires.

Nous n'observons pas de dégradation significative liée au phénomène de vieillissement [Brooks (1999)].

Nous avons constaté des processus de rupture identiques des éprouvettes d'EBA vieillies dans les mêmes conditions. Les quatre étapes sont identiques, en dehors du module d'élasticité (environ 10 MPa) réduit de moitié par rapport à celui du PEHD

De la même manière, les essais réalisés en milieu salin (NaCl 1g/l) fournissent des résultats identiques à ceux obtenus pour des vieillissement dans l'eau distillée aux mêmes températures.

#### 1.4 REMARQUES

Ces différents essais nous ont permis de constater que le vieillissement du PEHD et de l'EBA était minime dans les conditions exploitées. Quelle que soit la technique de caractérisation employée, les résultats sont très proches les uns de autres.

Les mesures de gravimétrie ont montré une absorption relativement faible des deux matériaux.

Les mesures de DSC et de DMTA nous ont permis de déterminer les transitions des polymères, mais surtout de constater que des vieillissements de l'ordre de ceux observés en gravimétrie n'étaient pas suffisants pour provoquer une quelconque dégradation apparente, et ce, qu'il s'agisse d'un vieillissement court ou long, dans l'eau distillée ou en milieu salin.

## 2 VIEILLISSEMENT DE L'EPOXY

Tout comme pour le PEHD et l'EBA, nous avons voulu connaître les conséquences du vieillissement de l'époxy. Nous avons donc réalisé des essais de vieillissement adaptés à ce troisième polymère de l'assemblage tri-couche.

### 2.1 RESULTATS DES ESSAIS DE GRAVIMETRIE

Afin de connaître l'évolution de la prise de masse des échantillons, nous avons fait vieillir des plaquettes d'époxy, immergées aux quatre températures précédemment étudiées (20, 35, 40 et 60°C), suivant le protocole de vieillissement énoncé au Chapitre 2.

Les vieillissements d'une durée totale d'environ 16000 heures ont été réalisés dans l'eau distillée, et en solution saline (NaCl 1 g/l).

Les essais ont été triplés pour chaque condition expérimentale, et les mesures ont été décalées dans le temps pour s'affranchir au mieux des erreurs de mesures. Cependant, cette erreur reste faible puisqu'elle est estimée à environ 0.2% de la masse absorbée.

#### 2.1.1 Vieillissement dans l'eau distillée

La Figure III.10 présente les résultats des mesures gravimétriques à 20, 35, 40 et 60°C dans l'eau distillée en fonction de la racine carrée du temps.

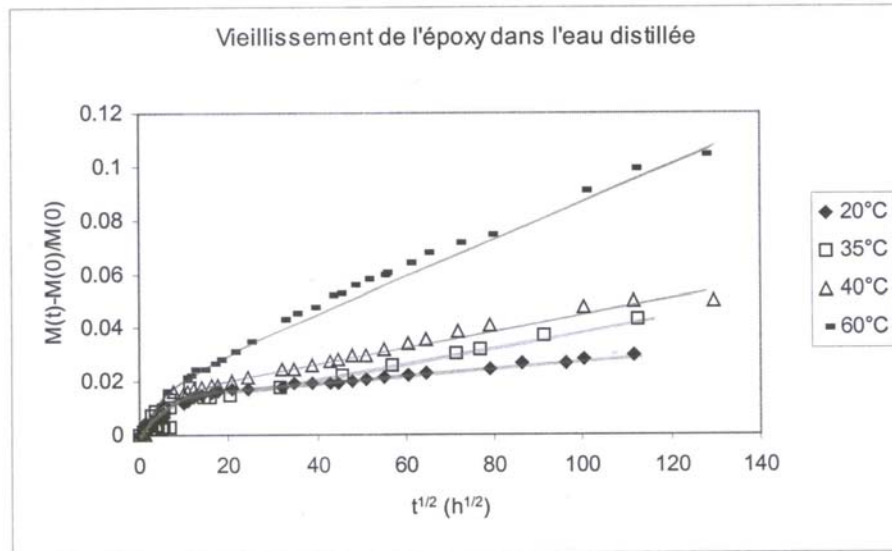


Figure III.10 : Absorption de l'époxy dans l'eau distillée

La Figure III.10 montre que l'absorption relative de l'eau au sein de l'époxy est très différente de celle observée au sein du PEHD et de l'EBA.

Comme nous pouvons globalement l'observer pour chacune des courbes, le matériau ne semble pas atteindre de palier d'absorption dans la gamme de temps étudié. La détermination de  $M(\infty)$  dans ce cas s'avère difficile, c'est pourquoi, nous n'avons pu conserver la même unité d'ordonnée que pour le PEHD et l'EBA.

La prise de poids des échantillons est régulièrement croissante tout au long du vieillissement à 20, 35 et 40°C, et plus accentuée à 60°C. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature [Adamson (1980)].

Si nous nous reportons aux descriptions effectuées au Chapitre 1, il semble que ce type d'absorption se rapproche d'une cinétique de type Langmuir. Malgré tout, ce n'est pas une cinétique de sorption duale pure car l'on n'observe pas de seuil de saturation apparent en masse absorbée dans la gamme de temps étudié.

Cependant, sur des temps courts de vieillissement ( $t^{1/2} < 10 \text{ h}^{1/2}$ ), nous pouvons, en première approximation, utiliser les lois de Fick pour décrire les phénomènes.

La partie linéaire des courbes doit permettre d'estimer un coefficient de diffusion  $D_{Ep}$ , en supposant l'existence d'un « pseudo palier » d'absorption au point de changement de pente des courbes, et permettant de déterminer une valeur de  $M(\infty)$  « à saturation ».

Un calcul du coefficient de diffusion en faisant varier la valeur de  $M(\infty)$  nous permettra de déterminer une valeur de  $D_{Ep}$ , grâce aux équations (3.3) et (3.4) exprimées ci dessous.

$$m(t) = \frac{4X}{e} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \sqrt{t} \quad (3.3)$$

Et

$$D X^2 = \frac{\pi e^2 p^2}{16} \quad (3.4)$$

Où  $e$  = épaisseur de l'échantillon

$p$  = pente de la droite

(obtenue par regression linéaire sur les premiers points de la courbe d'absorption)

$m(t) = M(t) - M(0)$  = prise d'eau au temps  $t$

$D$  = coefficient de diffusion

$X = M(\infty) - M(0)$  = prise d'eau à « pseudo-saturation »

Ce calcul approximatif nous permet d'estimer le coefficient de diffusion d'un comportement « pseudo-fickien ». En considérant l'équation (3.4), le membre de droite est connu. Le doute prend sa source du fait qu'il existe deux inconnues  $D$  et  $X$  dans le membre de gauche. Or, si nous supposons une valeur de  $M(\infty)$  *plus grande* que celle adoptée pour notre calcul ci-dessus, ceci veut dire que la valeur de  $D$  sera *inférieure*. Par conséquent, nous acceptons les valeurs de  $D$  calculées de cette manière en connaissance de cause : malgré l'approximation, les coefficients de diffusion  $D$  ne peuvent être raisonnablement *supérieurs*.

Le Tableau III.5 récapitule les valeurs des coefficients de diffusion de l'eau dans l'époxy immergé dans l'eau distillée à 20, 35, 40 et 60°C estimés par cette méthode.

Températures T (°C)	Coefficients de diffusion $D_{EP \text{ eau}}$ (m <sup>2</sup> /s)
20	$1,5 \cdot 10^{-13}$
35	$2,4 \cdot 10^{-13}$
40	$4,2 \cdot 10^{-13}$
60	$5,6 \cdot 10^{-13}$

Tableau III.5 : Récapitulatif des valeurs des coefficients de diffusion de l'eau dans l'époxy immergé dans l'eau distillée à 20, 35, 40 et 60°C

Nous pouvons remarquer que ces coefficients de diffusion sont plus faibles que les coefficients de diffusion souvent rencontrés pour des matériaux époxy [Brewis et coll. (1980) Kaplan (1991)].

Cependant, des écarts aux lois de Fick ont déjà été rencontrés pour certains réseaux époxy [Collings et Copley (1983), Dewilde et Frolkovic (1994)].

Le tracé de  $\ln(D_{\text{Epoxy}})$  en fonction de  $(1/T)$  nous permet d'estimer l'énergie d'activation du processus de diffusion de l'eau dans l'époxy (Figure III.11)  $E_{a\text{Epoxy}}$  de l'ordre de 28 kJ/mole, plus faible que les valeurs observées dans la littérature généralement comprises entre 35 et 75 kJ/mole suivant le type de réseau époxy.

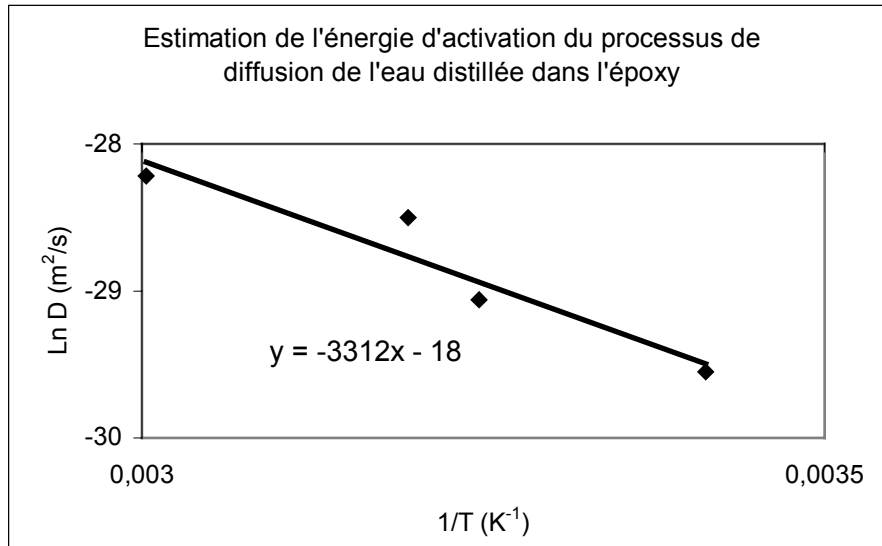


Figure III.11 : Estimation de l'énergie d'activation du processus de diffusion de l'eau dans l'époxy

### 2.1.2 Vieillissement en solution saline

Nous avons réalisé les mêmes types de vieillissement en solution saline afin de savoir si un changement de milieu influençait l'absorption de l'eau dans l'époxy.

La Figure III.12 présente l'évolution de l'absorption en solution saline (NaCl 1g/l) aux mêmes températures et temps de vieillissement.

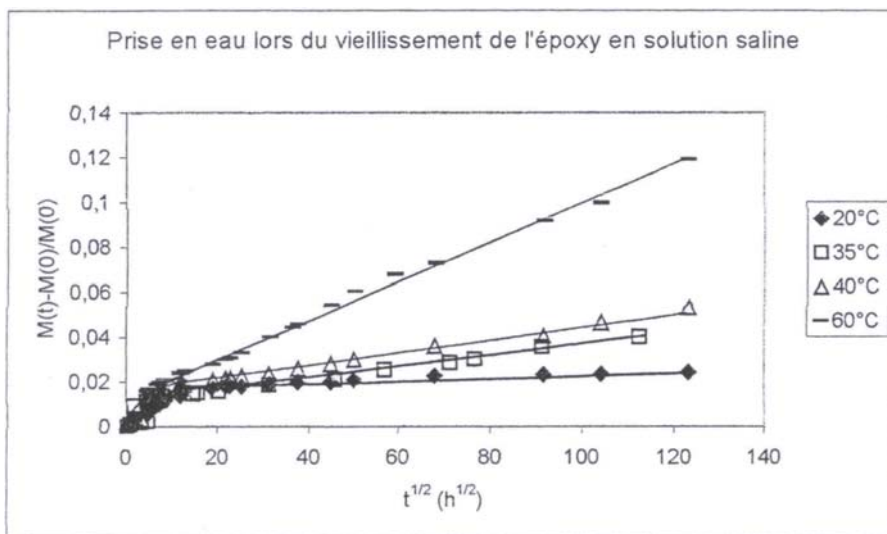


Figure III.12 : Absorption de l'eau au sein de l'époxy immergé en solution saline (NaCl 1g/l)

Comme le montre la Figure III.12, l'absorption de l'eau dans l'époxy en solution saline (NaCl 1g/l) est très proche de celle obtenue dans l'eau distillée. Ce genre de phénomène a déjà été observé dans la littérature par Tai et Szklarska qui ont montré qu'une très faible concentration en sel n'influait pas le vieillissement d'une résine de la famille époxydique [Tai et Szklarska (1993)].

Dans la première partie de la courbe ( $t^{1/2} < 10 \text{ h}^{1/2}$ ) l'absorption semble en première approximation régie par les lois de Fick.

Toutefois, même après 16000 heures de vieillissement, l'absorption continue d'augmenter régulièrement sans atteindre de plateau. Tout comme pour le vieillissement dans l'eau distillée, l'absorption à 60°C est plus importante qu'aux autres températures. Le Tableau III.6 récapitule les valeurs d'absorption maximale que nous obtenons en fonction de chaque température et chaque milieu de vieillissement.

	Absorption maximale dans l'eau distillée (%)				Absorption maximale en solution saline (NaCl 1g/l) (%)			
T (C°)	20	35	40	60	20	35	40	60
Ep	3	4.5	5	11	2,5	3,5	5,5	9,5

*Tableau III.6 : Absorption maximale de l'époxy en fonction de la température et du milieu de vieillissement*

De la même manière que pour le vieillissement de l'époxy dans l'eau distillée, nous avons déterminé des coefficients de diffusion en milieu salin en supposant le phénomène d'absorption fickien sur les temps courts de vieillissement et en estimant une valeur de  $M(\infty)$  au point de changement de pente de chaque courbe. Le Tableau III.7 récapitule les coefficients de diffusion de l'eau dans l'époxy, obtenus sous ces conditions.

Températures T (°C)	Coefficients de diffusion $D_{\text{époxy salin}}$ (m <sup>2</sup> /s)
20	$2,2 \cdot 10^{-13}$
35	$3 \cdot 10^{-13}$
40	$6,5 \cdot 10^{-13}$
60	$6,7 \cdot 10^{-13}$

*Tableau III.7 : Récapitulatif des coefficients de diffusion de l'eau dans l'époxy vieilli dans NaCl 1g/l à 20, 35, 40 et 60°C*



Nous pouvons remarquer que ces coefficients de diffusion de l'eau dans l'époxy vieilli en milieu salin sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour des vieillissements dans l'eau distillée.

Le tracé de  $\ln(D_{\text{Ep salin}})$  en fonction de  $(1/T)$  nous permet d'estimer l'énergie d'activation de l'époxy en milieu salin  $E_{a\text{Ep}}$  de l'ordre de 25 kJ/mole, proche de celle obtenue pour des vieillissements dans l'eau distillée mais cependant toujours plus faible que les valeurs généralement obtenues dans la littérature pour les époxy (35-75 kJ/mole) [Mc Kague et coll. (1978)].

Bien que nous n'observions pas de lessivage, nous constatons un changement de forme du matériau qui perd sa couleur plus ou moins rapidement suivant la température et ce quel que soit le milieu de vieillissement.

La Figure III.13 montre l'évolution visuelle de l'aspect de surface de l'époxy vieilli dans l'eau distillée à 40 et 60°C après 16000 heures.

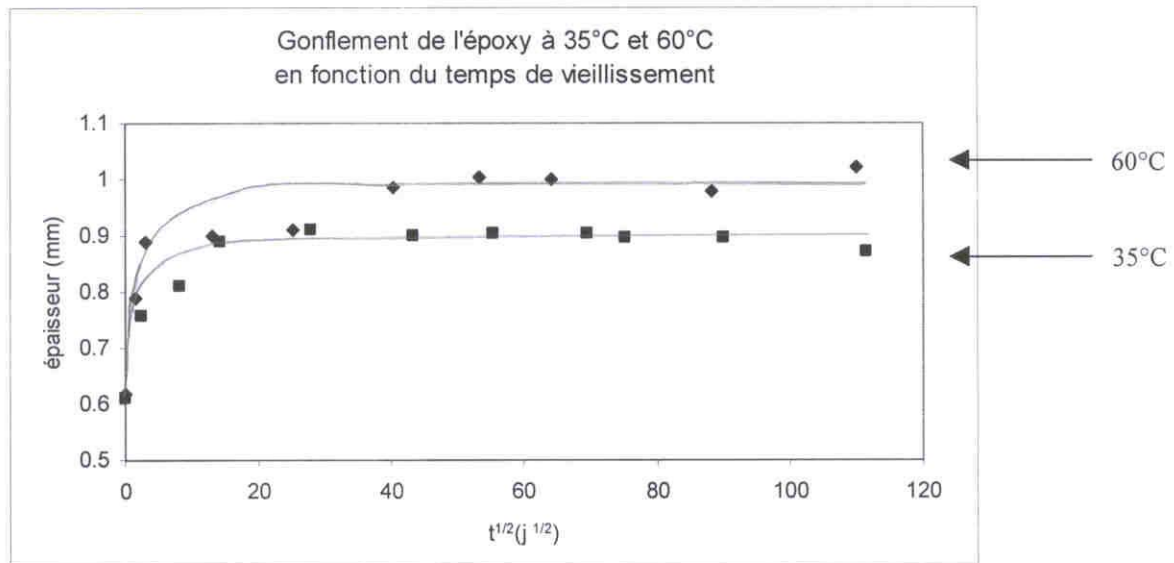


*Figure III.13 : Observation visuelle des dégradations de l'époxy vieilli environ 16000 heures dans l'eau distillée à 40 et 60°C (grossissement x 0.7)*

## 2.2 PHENOMENES DE PLASTIFICATION

Parallèlement à ces essais d'absorption, nous avons étudié le gonflement des matériaux en vieillissement à 35 et 60°C dans l'eau distillée. Nous avons mesuré l'épaisseur des échantillons, régulièrement prélevés du milieu de vieillissement à l'aide d'un micromètre digital de marque MITUTOYO de précision +/- 5 microns

La Figure III.14 présente ces résultats.



*Figure III.14 : Gonflement de l'époxy dans l'eau distillée à 35°C et 60°C en fonction du temps de vieillissement*

A très court terme, l'époxy gonfle très rapidement, puis se stabilise sur un palier d'autant plus haut que la température de vieillissement est élevée.

Bellenger et Verdu précisent que ces gonflements différentiels sont susceptibles d'entraîner un endommagement irréversible par les contraintes internes qu'ils développent [Bellenger et Verdu (1988)].

### 2.3 OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES

Nous avons réalisé une étude microscopique plus approfondie du vieillissement de l'époxy.

Bien que nous n'ayons pas observé de lessivage du matériau à long terme, des observations microscopiques en coupe des plaquettes des échantillons vieillis révèlent que le matériau a tout de même subi des modifications internes. Les plaquettes d'époxy ont été fracturées manuellement après vieillissement puis immédiatement observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type GEMINI.

La Figure III.15 présente trois micrographies qui suivent l'évolution du vieillissement (Observations MEB X3000).

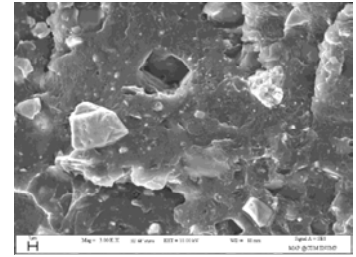


Figure III.15c  
époxy vieilli dans l'eau  
distillée à 60°C puis étuvé

Figure III.15 : Impact du vieillissement de l'époxy sur sa microstructure (observation MEB, grossissement x1100)

La Figure III.15a présente une plaque d'époxy vue en coupe. Il s'agit ici d'un échantillon non vieilli qui nous sert de référence. Nous observons sur cette micrographie une bonne cohésion de la matrice époxy enrobant des charges (identifiées dans la suite de ce chapitre) dont nous distinguons les facettes noyées dans le polymère.

La Figure III.15b montre le même type d'échantillon, vieilli cette fois 10 jours à 60°C dans l'eau distillée. L'aspect général est totalement changé. Nous pouvons constater un endommagement du réseau époxy avec les charges nettement visibles et qui apparaissent désolidarisées de la matrice polymère. La présence de cavités dans cet échantillon indique la « disparition » de certaines charges. Cependant, étant donnée la taille relativement importante de ces charges (environ 4 microns), et les résultats des essais de gravimétrie, il est peu probable qu'elles puissent quitter le matériau de manière naturelle. Elles ont très certainement été expulsées lors de la fracture de l'échantillon.

La Figure III.15c montre un échantillon vieilli 10 jours à 60°C dans l'eau distillée, puis séché 10 jours en étuve à 60°C. Ce résultat semble proche de celui obtenu sur la précédente micrographie. Le vieillissement a endommagé la matrice polymère et le passage à l'étuve n'a pas permis de retrouver son aspect initial. Nous observons à nouveau les charges décelées de la matrice.

Ces micrographies prouvent qu'il existe une réelle dégradation de l'époxy.

Nous avons voulu confirmer ces observations par des essais complémentaires d'absorption à 60°C dans l'eau distillée suivis d'une désorption en étuve à 60°C (absorption d'environ 1000 heures dans l'eau distillée à 60°C, puis désorption sur le même temps de vieillissement) Les résultats montrent que l'échantillon retrouve son poids initial à l'étape de séchage en étuve à 60°C. Ce résultat est en accord

avec les résultats d'absorption (Figure III.10) qui montrent une prise de poids régulière du matériau sans lessivage apparent, du moins à ce temps de vieillissement.

## 2.4 COMPOSITION DU RESEAU EPOXY

Des mesures d'Infra Rouge (I.R.) nous ont permis d'identifier partiellement la résine dont nous ne connaissions pas la composition totale.

Les essais ont été réalisés suivant le protocole décrit au Chapitre 2.

La Figure III.16 présente le spectre en absorbance de l'époxy non vieilli sur une gamme du nombre d'onde comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

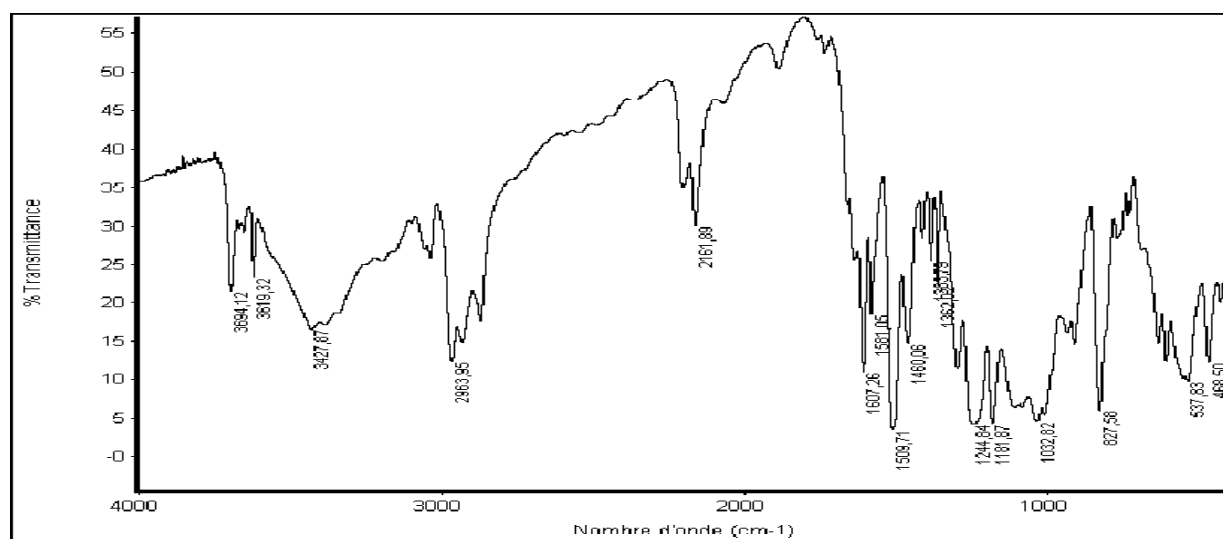


Figure III.16 : Spectre I.R. de la résine époxy (identification de la DGEBA)

Nous avons pu identifier les pics de l'époxy correspondant au composé DGEBA (Tableau III.8), [Galy (1985), Tamareselvy et coll. (1991), Xiao et coll. (1996)].

Composés	Pics caractéristiques (issus de la littérature) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pics caractéristiques (issus des essais) ( $\text{cm}^{-1}$ )
Bisphénol A	1510-1387-1363-1245	1509-1383-1362-1244
Diglycidyl ether	1182-1030-915-835	1181-1032-912-827
Cycle oxiranne	915-380	912
P-phénylène	1510-830	1509-827
C(CH <sub>3</sub> )	1383-1362	1383-1362

Tableau III.8 : Pics caractéristiques de l'époxy

[Galy (1985), Tamareselvy et coll. (1991), Xiao et coll. (1996)]

Malheureusement, ces essais ne nous ont pas permis de déterminer la nature du durcisseur présent dans la résine. Bien que nous ayons pu identifier des pics caractéristiques du dicyandiamide (DICY) vers  $1650$  et  $2200\text{ cm}^{-1}$ , nous n'avons pas réussi à déterminer par d'autres méthodes d'analyses complémentaires (i.e. microsonde) la présence d'azote et de soufre caractéristique de ce type de composés.

D'autres essais complémentaires de diffraction en Rayons X (Figure III.17), nous ont permis de déterminer la nature des charges observées sur les micrographies des Figures III.13 b et c. Il s'agit de charges de type  $\text{BaSO}_4$ .

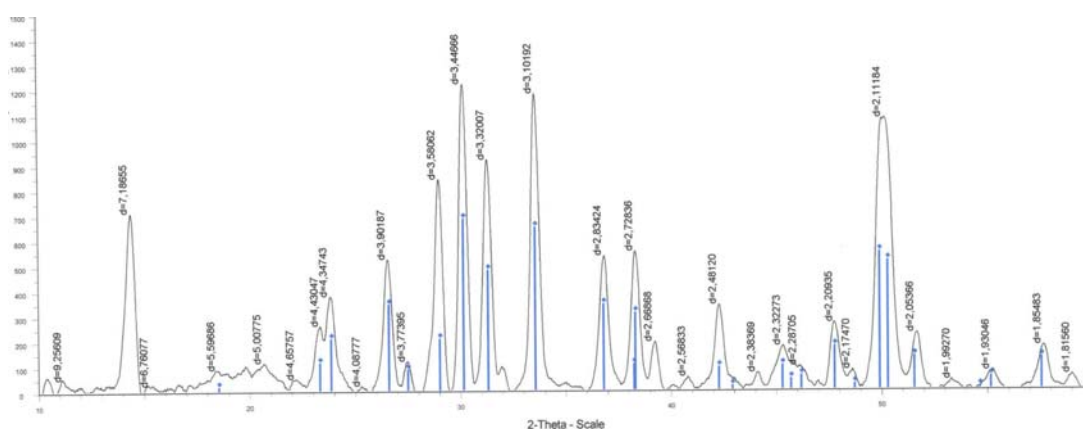
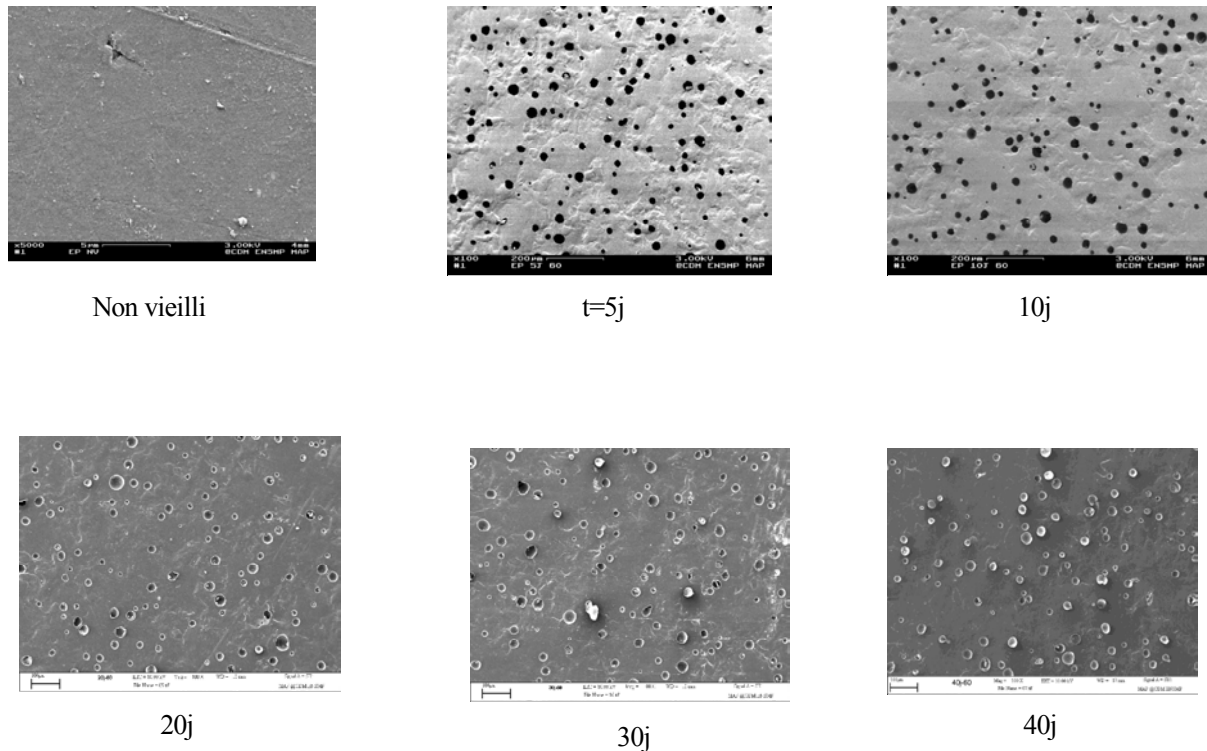


Figure III.17 : Identification partielle des charges présentes dans l'époxy

## 2.5 ETUDE DES PROCESSUS DE DEGRADATION DANS L'EAU DISTILLÉE

Si nous regardons en surface ces mêmes échantillons d'époxy à des durées de vieillissement différents, nous observons des dégradations d'un type différent. La Figure III.18 présente une observation microscopiques (MEB x100) en surface, des plaques d'époxy vieilles dans l'eau distillée à  $60^\circ\text{C}$  à différents temps d'immersion.

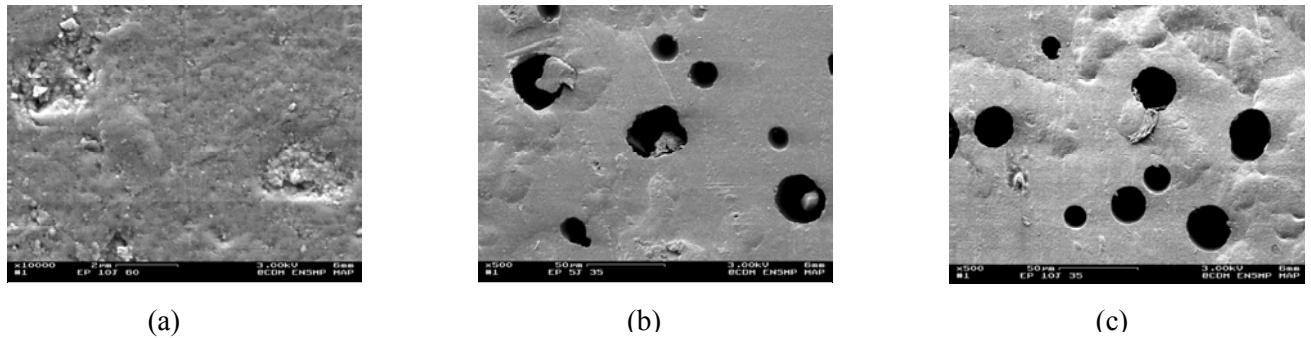


*Figure III.18 : Evolution de la dégradation en surface de l'époxy  
(grossissement x 40)*

A très court terme ( $t < 5$  jours), les plaquettes non vieilles qui ne présentaient pas de défauts apparents, laissent place à des plaquettes vieilles qui présentent de nombreuses cavités. L'apparition de ces cavités est liée au processus de vieillissement du matériau. Rapidement ( $t < 5$  jours), elles deviennent nombreuses et de taille avoisinant les 35 microns. Cependant, passé ce temps, elle n'évoluent plus que sensiblement.

Ce phénomène, déjà évoqué dans la littérature, montre un caractère irréversible, à moins que le matériau ne soit exposé à des températures supérieures à celle de sa transition vitreuse [Apicella et coll. (1981), Carfagna et coll. (1981)].

Avec l'augmentation du temps de vieillissement nous avons pu mettre à jour un processus de dégradation en trois phases comme le montre la Figure III.19, présentant un agrandissement des surfaces des échantillons vieillis dans l'eau distillée à 60°C observées au MEB.



*Figures III.19: Processus de dégradation de l'époxy vieilli dans l'eau distillée à 60°C (grossissement x4000 (a), x200(b et c))*

- Dans un premier temps, après 1 jour de vieillissement (micrographie (a)), il semble se produire un phénomène d'érosion sur les zones sensibles de l'échantillon (défaut de surface, bullage persistant lors de la mise en œuvre...), probablement dû au contact entre le matériau et la solution.
- Dans un second temps, avant 5 jours de vieillissement, (micrographie (b)) , de nombreuses cavités apparaissent, contenant encore des parties du matériau.
- Dans un dernier temps, après 5 jours de vieillissement (micrographie (c)), les morceaux de matériau encore contenus dans l'échantillon ont disparu, laissant place à des cavités.

Une analyse élémentaire (microanalyse X) réalisée à l'aide d'une microsonde de Castaing nous a permis de vérifier que les particules contenues dans ces cavités étaient de même nature que le matériau du réseau époxy lui même et qu'il ne s'agissait pas de corps étrangers.

De plus, nous avons validé cette hypothèse de dégradation de l'époxy massique sur l'époxy du matériau tri-couche en observant le faciès de rupture d'une bande pelée d'un échantillon vieilli 60 jours dans l'eau distillée à 60°C. De la même façon, nous avons retrouvé ce phénomène de cavitation. Nous avons pu voir que la dégradation se produit de manière ordonnée. Afin d'essayer de mieux comprendre comment évolue la dégradation de l'époxy, nous avons à nouveau observé les échantillons dans leur masse.

Nous supposons que l'eau, ou la solution, chemine au travers du matériau, aidée par les cavités précédemment observées. Ensuite, nous avons constaté que la dégradation s'opérait préférentiellement autour des grains de sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) insolubles dans l'eau et caractéristiques de la pigmentation de l'époxy. A plus long terme, le processus de dégradation conduit très probablement à une cassure des liaisons autour des grains.

Ce processus de dégradation est présenté sur la Figure III.20 qui montre des vues en coupe des plaquettes d'époxy vieilles à 60°C dans l'eau distillée observées au MEB après fracture.

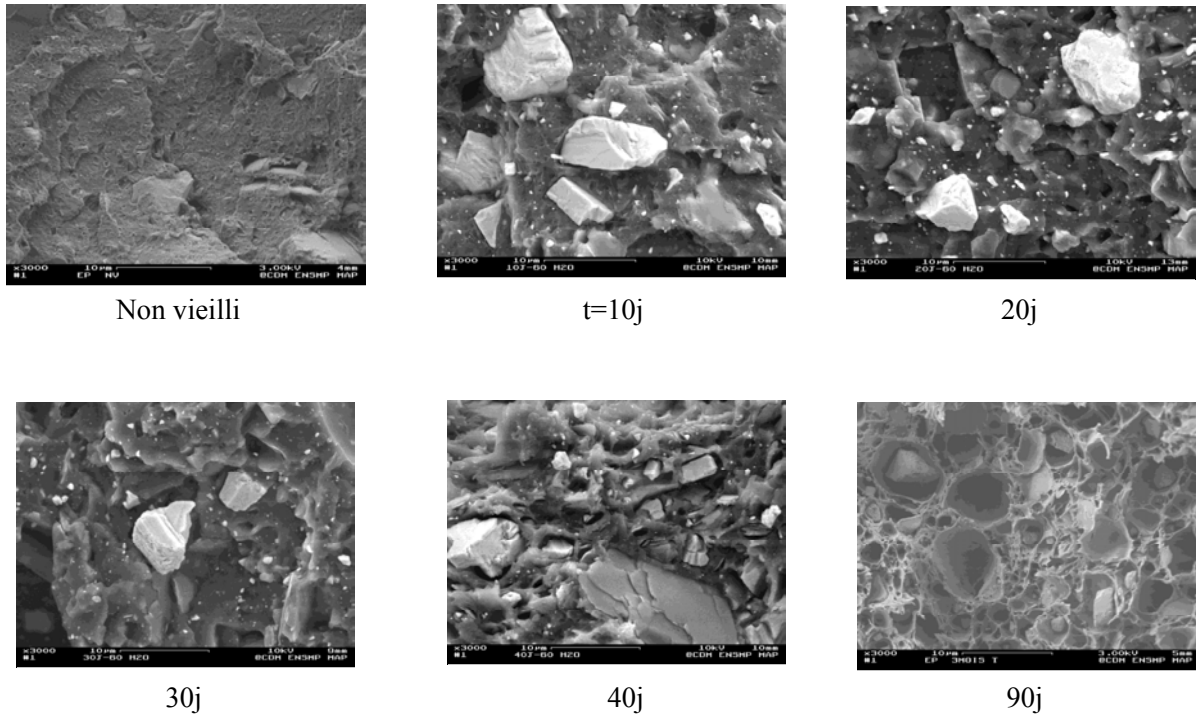


Figure III.20 : Evolution de la dégradation de l'époxy vieilli à 60°C dans l'eau distillée (grossissement x1200)

## 2.6 EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE

Des essais de DSC nous ont permis d'étayer nos précédentes observations en apportant des informations sur l'évolution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), susceptible de nous renseigner sur les dégradations qui surviennent lors des phases de vieillissement. La Figure III.21 montre l'évolution du vieillissement des plaquettes d'époxy en immersion dans l'eau distillée à 60°C.

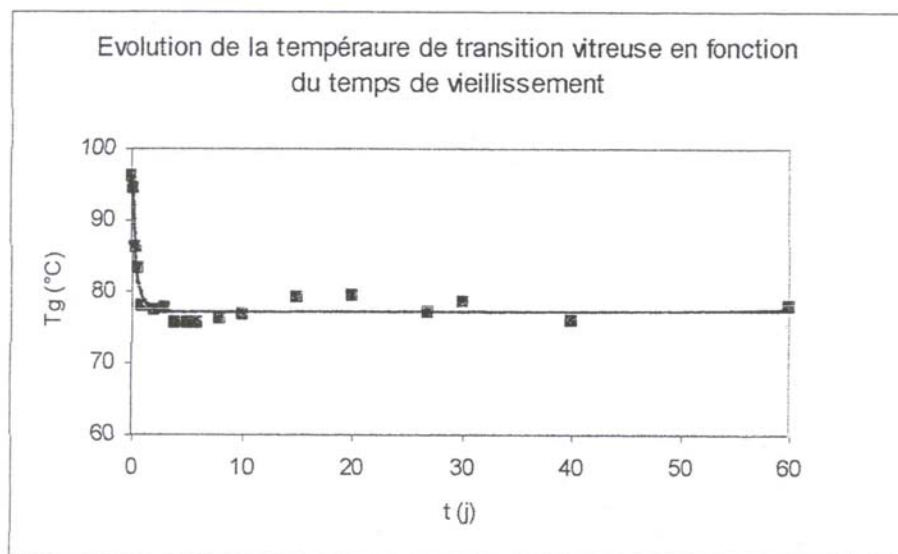


Figure III.21 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps de vieillissement



Ces résultats qui montrent une plastification du matériau paraissent en accord avec nos observations. La chute d'environ 20°C de la  $T_g$ , relativement importante sur les premiers jours de vieillissement ( $t < 2$  jours) laisse supposer une phase de dégradation importante. Puis, le rythme des dégradations s'atténue pour laisser une  $T_g$  relativement stable autour d'environ 78°C.

Zhou et Lucas ont montré que la chute de  $T_g$  est d'autant plus rapide que la température de vieillissement est importante [Zhou et Lucas (1999)]. Nous avons pu constater ce phénomène lors d'essais complémentaires à 35°C.

## 2.7 ETUDE DES PROCESSUS DE DEGRADATION EN SOLUTION SALINE

Nous avons par la suite regardé si un changement de milieu affectait ou non le processus de vieillissement de l'époxy.

La Figure III.22 présente des vues en coupe de plaquettes d'époxy vieilles en solution saline (NaCl 1g/l) à 60°C. Les observations ont été réalisées au MEB immédiatement après fracture des échantillons.

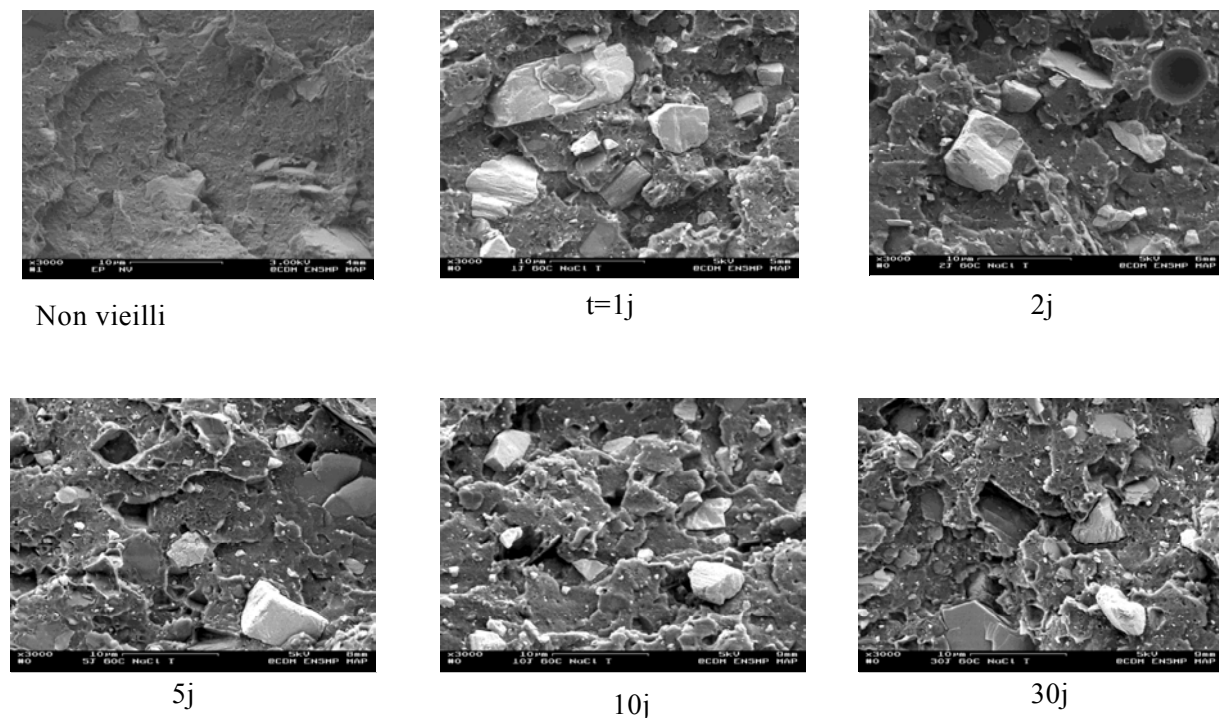


Figure III.22 : Evolution des dégradations de l'époxy vieilli à 60°C en solution saline (NaCl 1g/l)  
(grossissement x1200)

Comme le montre la Figure III.22, le processus de dégradation semble similaire à celui observé pour un vieillissement dans l'eau distillée à 60°C.

La matrice, initialement intacte et de bonne cohésion, se dégrade au cours du temps. La zone proche des charges se désolidariser de la matrice.

Pour s'assurer de la similitude du phénomène, nous avons comparé sur la Figure III.23 le vieillissement de deux plaquettes d'époxy vues en coupe, toutes deux vieilles à 60°C, l'une dans l'eau distillée, l'autre en solution saline (NaCl 1g/l).

Ces observations ont été réalisées au MEB immédiatement après fracture des échantillons.

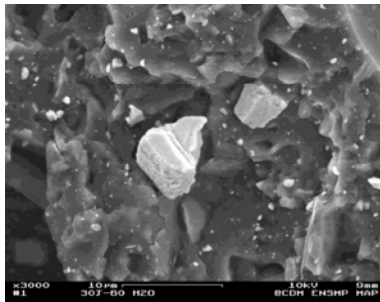


Figure III.23a  
Epoxy vieilli 30 jours à 60°C dans  
l'eau distillée

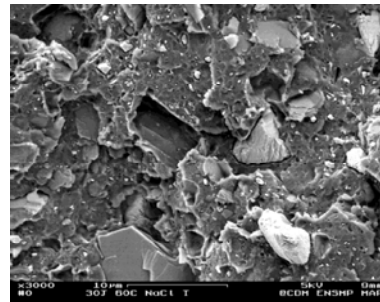


Figure III.23b  
Epoxy vieilli 30 jours à 60°C dans  
NaCl 1g/l

*Figure III.23 : Comparaison du vieillissement de l'époxy dans l'eau distillée et en solution saline (NaCl 1g/l) à 60°C, (grossissement x1200)*

Ces deux micrographies prises à temps de vieillissement et température identiques, montrent qu'il n'y a pas de différence notable entre les deux. Les charges sont mises à nues dans les deux cas, et la matrice polymère semble « s'effriter ».

L'hypothèse selon laquelle la concentration en sel est insuffisante pour modifier significativement le vieillissement induit par la pénétration de l'eau semble se vérifier.

### Remarques

Tous ces éléments nous confortent dans les hypothèses et les observations que nous avons faites auparavant. Les résultats montrent que l'élément *le plus sensible du système semble être l'époxy*.

Sa capacité d'absorption est très nettement supérieure à celle du PEHD et de l'EBA et il semble se modifier beaucoup plus rapidement. Cependant, ces résultats sont à considérer avec précaution, car il se peut que l'eau joue un rôle de plastifiant qui modifie l'aspect de la matrice polymère, sans pour autant la dégrader.

La Figure III.24 confirme d'ailleurs ces observations. Même si nous avons mis en évidence certains phénomènes de lessivage du PEHD et de l'EBA, la comparaison de l'absorption d'eau aux conditions les plus sévères de vieillissement (60°C) entre ces matériaux et l'époxy semble claire. L'absorption de l'époxy est 100 fois supérieure à celle du PEHD et de l'EBA.

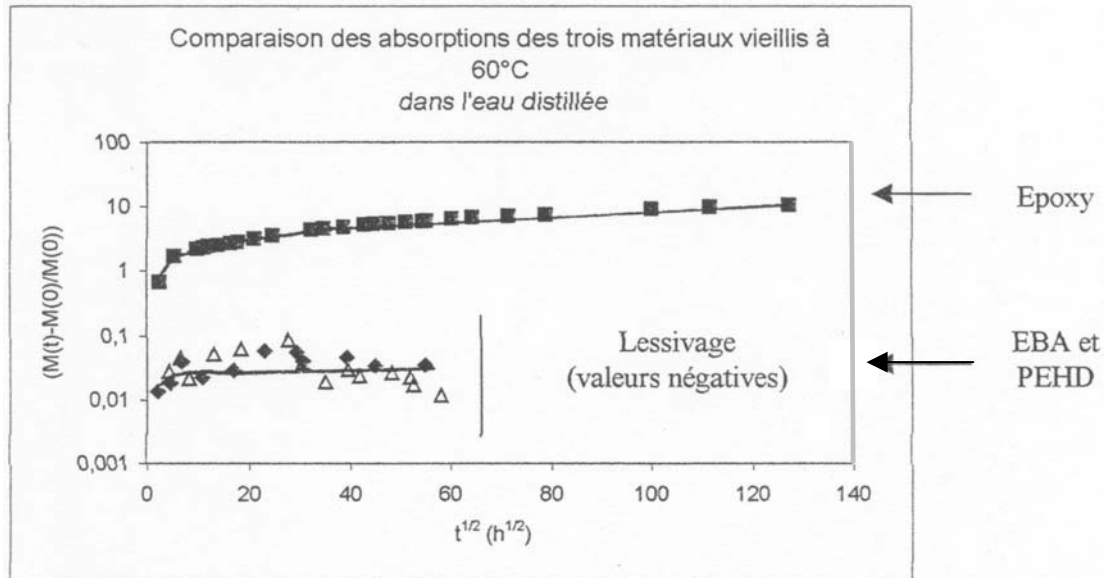


Figure III.24 : Comparaison des absorptions des trois matériaux polymères vieillis à 60°C dans l'eau distillée (NB : L'ordonnée est en échelle logarithmique)

Fort de ces observations, il sera donc nécessaire, si nous voulons déterminer le type de dégradations auxquelles sont soumises les interfaces, d'étudier de manière plus attentive les zones proches de l'époxy, beaucoup plus fragiles que celles proches du PEHD et de l'EBA.

Nous présentons ici un tableau récapitulatif des caractéristiques des trois matériaux (Tableau III.9). Il s'agit à la fois de données fournisseurs et de résultats obtenus après caractérisation au laboratoire.

	Polyéthylène Haute Densité (PEHD)	Ethylène Butyle Acrylate Anhydride Maléique (EBA+MA)	Époxy (Ep)
Dénomination commerciale	HE 3450	ME 0420	Eurokote 714.41
Formule	$(C_2H_4)_n$	$(C_7H_{12}O_2-C_4H_2O_3-C_2H_4)_n$	Prépolymère époxy DGEBA
Épaisseur du dépôt (film réticulé)	3mm	300 microns	150 microns
Éléments particuliers	Noir de carbone 2.3%	Anhydride Maléique	Charges BaSO <sub>4</sub> , Silice
Masse volumique (Kg/m <sup>3</sup> )	952	934	1480
Allongement à la rupture (%)	>600	>700	-
Contrainte (MPa)	>26	18	-
Température de fusion (°C)	128	124	-
Température de transition vitreuse(°C)	-120	-120	110
Temps de gel (s)	-	-	45-60 s à 180°C
Granulométrie (microns)	-	-	40 (+/- 5)
Cristallinité (%)	67%	-	-

Tableau III.9 : Caractéristiques des matériaux de l'assemblage

### 3 CONCLUSIONS

Comme nous avons pu le remarquer, les trois matériaux composant l'assemblage tri-couche montrent des comportements différents en vieillissement thermohydrolytique.

Le PEHD et l'EBA appartiennent tous deux à la classe des thermoplastiques. Leur composition de nature semblable leur confère donc des propriétés assez proches, notamment en vieillissement.

Les mesures de gravimétrie ont montré deux parties distinctes : une phase d'absorption très faible jusqu'à un palier, puis une phase décroissante.

*La très faible absorption du PEHD et de l'EBA leur permet de rester pratiquement imperméables à la diffusion de l'eau. Le rôle protecteur que doit assurer le PEHD est donc respecté.*

Les mesures complémentaires de DSC, de DMTA et de traction ont confirmé cette tendance. Nous n'avons pas observé de vieillissement apparent des deux matériaux. Dans chaque cas, les courbes avec et sans vieillissement se sont superposées.

Il n'en a pas été de même pour l'époxy. Ce troisième matériau de l'assemblage tri-couche réagit différemment face au vieillissement.

Les mesures de gravimétrie ont montré une absorption croissante et régulière au cours du temps jusqu'à environ 16000 heures de vieillissement ( $t^{1/2} \sim 140 \text{ h}^{1/2}$ ). Même après ces temps de vieillissement relativement longs, l'échantillon ne semble pas avoir atteint de palier d'absorption.

Sur des temps courts de vieillissement ( $t^{1/2} < 10 \text{ h}^{1/2}$ ), la partie linéaire des courbes en fonction de la racine carrée du temps nous a permis d'appliquer les lois de Fick que nous supposons valables en première approximation. Les coefficients de diffusion apparents de l'eau dans le matériau ont été déterminés en estimant une valeur à « saturation »  $M(\infty)$ .

Cette tendance de vieillissement a pu être vérifiée par des observations microscopiques. La dégradation semble se produire dans les premiers jours de vieillissement. L'eau ou la solution saline (NaCl 1g/l) pénètre dans le matériau et se propage suivant un processus en trois étapes décrit sur la Figure III.19. D'autre part, nous avons réussi à déterminer certains composants de l'époxy. Ainsi, nous avons mis en évidence que la matrice époxy de type DGEBA se dissociait autour des charges de  $\text{BaSO}_4$ .

*Il semble donc que le 'maillon faible' de l'assemblage soit l'époxy qui vieillit beaucoup plus rapidement que le PEHD et l'EBA.*

Il sera donc nécessaire, dans la suite de l'étude, d'étudier plus en détail la zone « proche » de ce matériau.

## CHAPITRE 4

### INFLUENCE DES CONDITIONS D'APPLICATION ET DEFAUTS DE SURFACE

CHAPITRE 4 :  
INFLUENCE DES CONDITIONS D’APPLICATION ET  
DEFAUTS DE SURFACE

---

<b>1</b>	<b>CARACTERISATION DES TUBES A L’ETAT INITIAL .....</b>	<b>86</b>
1.1	ENERGIE DE SEPARATION ET FACIES DE RUPTURE .....	86
1.2	ANALYSE DE L'ENERGIE DE PELAGE DU TUBE 9.....	92
1.3	IDENTIFICATION DES DEFAUTS DE FABRICATION .....	95
1.4	INFLUENCE DE LA VITESSE DE PELAGE SUR L'ENERGIE DE PELAGE.....	99
1.5	CAS DU PELAGE D'UN TUBE SANS ADHESIF.....	100
1.6	DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ADHESION GLOBALE DU SYSTEME ..	101
<b>2</b>	<b>VIEILLISSEMENT « SANS DEFAUTS DE SURFACE » .....</b>	<b>102</b>
2.1	CHOIX DES PARAMETRES ET CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT.....	103
2.2	VIEILLISSEMENT A 60°C.....	105
2.2.1	Vieillissement sous air .....	105
2.2.2	Vieillissement dans l’eau distillée.....	106
2.3	VIEILLISSEMENT A 20°C DANS L’EAU DISTILLEE.....	108
2.4	REMARQUE SUR LE ROLE DE L’EAU ET DE LA TEMPERATURE.....	108
	(SANS DEFAUTS DE SURFACE) .....	108
<b>3</b>	<b>VIEILLISSEMENT « AVEC DEFAUTS DE SURFACE » .....</b>	<b>109</b>
3.1	VIEILLISSEMENT A 35°C DANS L’EAU DISTILLEE.....	109
3.2	ANALYSE DES PELAGES ET FACIES DE RUPTURE .....	109
3.3	VIEILLISSEMENT A 60°C DANS L’EAU DISTILLEE.....	110
3.4	REMARQUE SUR LE ROLE DE L’EAU ET DE LA TEMPERATURE .....	114
	(AVEC DEFAUTS DE SURFACE) .....	114
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>115</b>

## 1 CARACTERISATION DES TUBES A L’ETAT INITIAL

Nous disposons pour réaliser cette étude de trois tubes de 12 mètres de longueur chacun, respectivement notés tube 7, tube 9 et tube 10, fabriqués à la chaîne suivant le mode de dépôt présenté en Figure II.8.

La première étape du travail a consisté à caractériser ces tubes à l’état initial, afin d’obtenir un état de référence.

Bien qu’issus d’une même fabrication, il s’est avéré que leurs caractéristiques étaient très différentes, tant en terme d’énergie de pelage, qu’en terme de faciès de rupture.

Afin de mieux cerner ces différences de comportement et comprendre les écarts de résultats, nous avons donc étudié chaque tube de façon indépendante et comparé les résultats obtenus.

### 1.1 ENERGIE DE SEPARATION ET FACIES DE RUPTURE

Le principal essai de caractérisation dont nous disposons pour quantifier l’adhésion de ce système tri-couche est l’essai de pelage que nous avons conçu et mis au point et qui s’adapte parfaitement à la géométrie circulaire de l’échantillon.

Outre les considérations énergétiques, ce test nous a fourni des informations précieuses sur les modes de rupture du revêtement et nous a permis de suivre l’évolution de l’énergie de pelage en fonction soit du temps de vieillissement, soit du temps de pelage.

Bien que notre partenaire industriel réalise ses essais à une vitesse  $v=10$  mm/min, notre choix s’est porté sur une vitesse de pelage plus faible,  $v=5$  mm/min, qui nous permettrait d’observer un ensemble de phénomènes se produisant lors des pelages. D’autre part, les pelages ont été réalisés à température ambiante.

Les échantillons, prélevés aléatoirement au sein des tronçons de 12 mètres ont été pelés en six fois consécutives. Les valeurs d’énergie de séparation obtenues ont été moyennées sur chaque échantillon afin de pouvoir comparer des résultats moyens entre tubes, et ce, à l’aide de l’équation (2.7) adaptée à

notre système :  $g = \frac{F}{L}$

Nous avons tout d’abord réalisé une première campagne de pelage sur un échantillon de chaque tube, et comparé ces premiers résultats entre eux pour connaître leurs différences dans des conditions identiques.

La Figure IV.1 présente les résultats d’un essai typique donnant l’énergie de pelage du système tri-couche en fonction du temps  $t$  de pelage pour les tubes 7, 9 et 10.



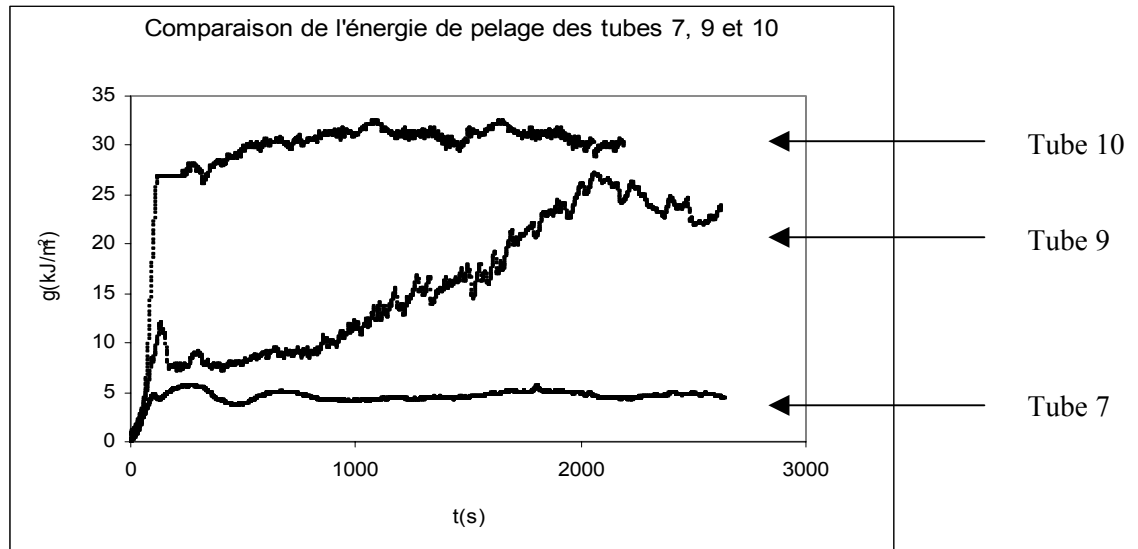


Figure IV.1 : Energie de pelage des tubes 7, 9, et 10 en fonction du temps de pelage  
( $v=5 \text{ mm/min}$ ,  $\theta=180 \text{ degrés}$ )

Il est facile de constater, qu'à conditions équivalentes, ces trois tubes ne fournissent pas les mêmes résultats.

Le tube 7 donne une énergie relativement stable mais faible.

Le tube 9 donne une énergie qui évolue:

- Une première partie du pelage révèle une énergie faiblement supérieure à celle du tube 7.
- Une seconde partie, nettement supérieure à celle du tube 7.

Entre ces deux paliers, nous observons une zone de transition qui permet le passage d'un type d'énergie à l'autre.

Le tube 10 donne une énergie relativement importante, très supérieure à celle du tube 7, mais cependant assez proche d'un des paliers de haute énergie observé pour le tube 9.

D'autre part, les faciès de rupture observés macroscopiquement après pelage sont intimement associés à ces différences d'énergies. Lorsque la rupture se produit à l'intérieur même d'un matériau polymère et réclame une énergie de séparation élevée, il s'agit d'une rupture cohésive. Sur notre matériau, cette rupture cohésive se produit dans l'EBA (faciès de rupture blanc des deux cotés de la rupture).

Au contraire, lorsque la rupture se produit à la frontière de deux matériaux et nécessite peu d'énergie pour les séparer, il s'agit d'une rupture adhésive à l'interface des deux matériaux. Sur notre matériau, la rupture adhésive se produit à l'interface EBA/Ep dans l'état initial (faciès de rupture blanc sur la bande pelée, vert sur la virole). Nous verrons par la suite que le vieillissement modifie cet aspect.

Plusieurs essais du même type ont donné des résultats semblables à ceux présentés sur la Figure IV.1. Le Tableau IV.1 présente un récapitulatif des valeurs obtenues en moyenne après pelage sur chaque tube.

$g(\text{kJ/m}^2)$	Tube 7	Tube 9	Tube 10
$g_{\text{EBA}}$ (cohésif)	-	25,3 (0,8)	24,2 (1,8)
$g_{\text{EBA/Ep}}$ (adhésif)	4,9 (1,1)	12,5 (1)	-

*Tableau IV.1 : Récapitulatif des énergies moyennes pour chaque tube  
(écart-type entre parenthèses)*

Afin de mieux comprendre les phénomènes auxquels nous sommes confrontés, nous allons étudier chaque tube en détail, en déterminant les énergies de pelage et les faciès de rupture associés à chacun d’eux.

### Présentation du tube 7

Les échantillons du tube 7, soumis au test de pelage, donnent une énergie moyenne  $g$  de l'ordre de 5  $\text{kJ/m}^2$ , assez faible mais cependant reproductible sur l'ensemble des essais.

Le résultat de ce pelage laisse découvrir un faciès exclusivement adhésif à l'interface EBA/Ep.

La Figure IV.2 présente un de ces faciès, typique d'une rupture adhésive, à l'interface EBA/Ep. L'EBA (blanc) se trouve sur la bande décollée, tandis que l'époxy (vert) est resté collé sur le substrat métallique.

Malheureusement, une mauvaise mise en oeuvre de fabrication ne nous permet pas d’observer un faciès de rupture adhésif à l’interface EBA/Ep uniforme.

La partie « blanche » comporte deux épaisseurs d’EBA, tandis que la partie « noire » n’en comporte qu’une. Cette anomalie sera détaillée dans la suite du manuscrit.



*Figure IV.2 : Faciès de rupture adhésive à l'interface EBA/Ep du tube 7  
(côté bande)*

### **Présentation du tube 9**

Les échantillons du tube 9, soumis au même type de pelage, présentent des caractéristiques différentes. L'analyse des résultats de la Figure IV.1 montre trois domaines distincts d'énergie, qui présentent une grande fluctuation à chaque changement de faciès :

- Un premier domaine de faible énergie, pour lequel en moyenne  $g = 12,5 \text{ kJ/m}^2$ . A cette énergie est associé un faciès de rupture de type adhésif à l'interface EBA/Ep, assez similaire à celui observé sur le tube 7.

- Un second domaine de haute énergie, pour lequel l'énergie de pelage vaut en moyenne  $g = 25,3 \text{ kJ/m}^2$ , laissant cette fois apparaître un faciès de rupture cohésif dans l'EBA.

Ce type de faciès de rupture est assez différent de ceux précédemment observés. La rupture a lieu au sein même du matériau et laisse paraître un relief à la surface de la bande. Le matériau semble avoir été déchiré lors du pelage, montrant de nombreuses fibrilles accrochées de part et d'autre de la bande et de la virole.

- Un troisième domaine de transition, qui permet de passer du domaine de faible énergie au domaine de plus haute énergie, et/ou inversement.

Ce domaine est tout à fait particulier car il ne permet pas d'établir une énergie de pelage stable au cours de l'essai. De ce fait, l'énergie, en perpétuelle évolution, ne s'associe pas seulement à un type de faciès de rupture, mais aux deux précédemment identifiés. Le pelage de la bande polymère permet d'observer cette transition d'un faciès cohésif dans l'EBA à un faciès adhésif à l'interface EBA/Ep.

La Figure IV.3 présente ce phénomène de rupture mixte à la fois cohésif dans l’EBA et adhésif à l’interface EBA/Ep.



*Figure IV.3 : Rupture mixte du tube 9 dans le domaine de transition d'énergie  
(côté virole)*

#### **Présentation du tube 10**

Enfin, les échantillons du tube 10 soumis au pelage fournissent une énergie de pelage moyenne  $g = 24,2 \text{ kJ/m}^2$ , uniforme et relativement reproductible.

A cette énergie, il est possible d’associer un faciès de rupture cohésive dans l'EBA, en tout point identique à celui observé sur la partie cohésive du tube 9. Nous pouvons discerner des fibrilles d'EBA, orientées dans le sens du pelage.

La Figure IV.4 présente cette rupture cohésive dans l'EBA observée après pelage des échantillons du tube 10.



*Figure IV.4 :Rupture cohésive dans l'EBA, tube 10  
(côté bande)*

#### **Remarques**

Ces premiers résultats montrent que les trois tubes sont assez différents, bien qu'issus d'une même fabrication.

Le Tableau IV.2 rassemble les résultats observés pour chaque tube.

Caractéristiques	Tube 7	Tube 9		Tube 10
Energie de pelage (kJ/m <sup>2</sup> )	9	12,5 ↑	25,3 ↑	24,2
Types de rupture	Adhésive à l'interface EBA/Ep	Adhésive à l'interface EBA/Ep ↑	Cohésive dans l'EBA ↑ Mixte	Cohésive dans l'EBA
Remarques	Energie de pelage faible	Trois types d'énergie 1/ Energie de pelage faible associée au faciès de rupture adhésif 2/ Energie de pelage forte associée au faciès de rupture cohésif 3/ Transition entre les deux types d'énergie, faciès mixtes		Energie de pelage relativement élevée

Tableau IV.2 :Récapitulatif des caractéristiques des trois tubes, 7, 9 et 10.

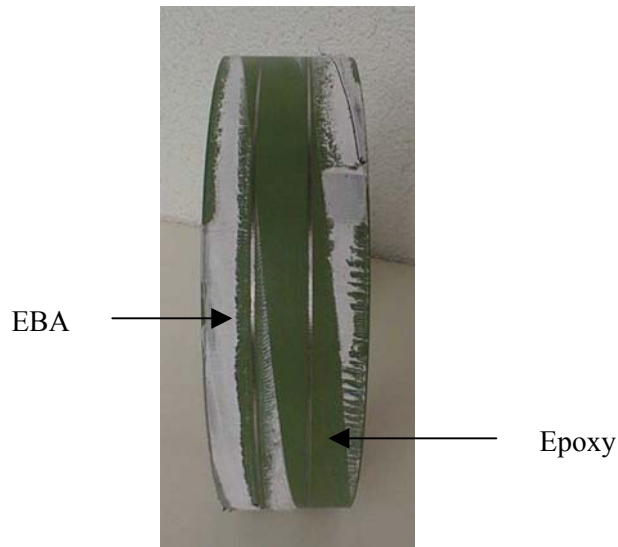
L'on constate que l'énergie de pelage du tube 7 est à la fois très faible et très éloignée de celles obtenues pour les autres tubes bien qu'il possède un faciès de rupture identique à l'un de ceux du tube 9.

En revanche, des similitudes existent entre les tubes 9 et 10. Même s'ils paraissent très différents de par leurs géométries de rupture (rupture simple pour le tube 10 et rupture mixte pour le tube 9), il n'en reste pas moins que la partie cohésive du tube 9 semble très proche de celle du tube 10 sur beaucoup d'aspects :

- Energie de pelage semblable.
- Faciès de rupture cohésif dans l'EBA
- Apparition de fibrilles lors des pelages

Le pelage de l'intégralité du revêtement d'une virole du tube 9 nous a permis de mettre en évidence une structure périodique. Il s'agit de l'alternance d'apparition de bandes cohésives d'EBA et de bandes adhésives à l'interface EBA/Ep.

La Figure IV.5 présente cette alternance de faciès de rupture.



*Figure IV.5 : Alternance des faciès de rupture associés au pelage d'une virole du tube 9  
(côté virole)*

Cette périodicité nous a conduit à réfléchir sur la relation qui existe entre l'énergie de pelage et le faciès de rupture dans cette zone de transition. Pour cela, nous avons identifié les faciès de rupture, puis nous les avons reliés aux variations d'énergies.

## 1.2 ANALYSE DE L'ENERGIE DE PELAGE DU TUBE 9

La Figure IV.6 schématise de façon simplifiée les faciès de rupture d'une bande du tube 9, observés après pelage.

La partie verte symbolise l'époxy, tandis que la partie blanche symbolise l'EBA.

Pour simplifier le schéma, nous avons ramené la géométrie cylindrique de l'échantillon à une section rectangulaire simple (déroulée).

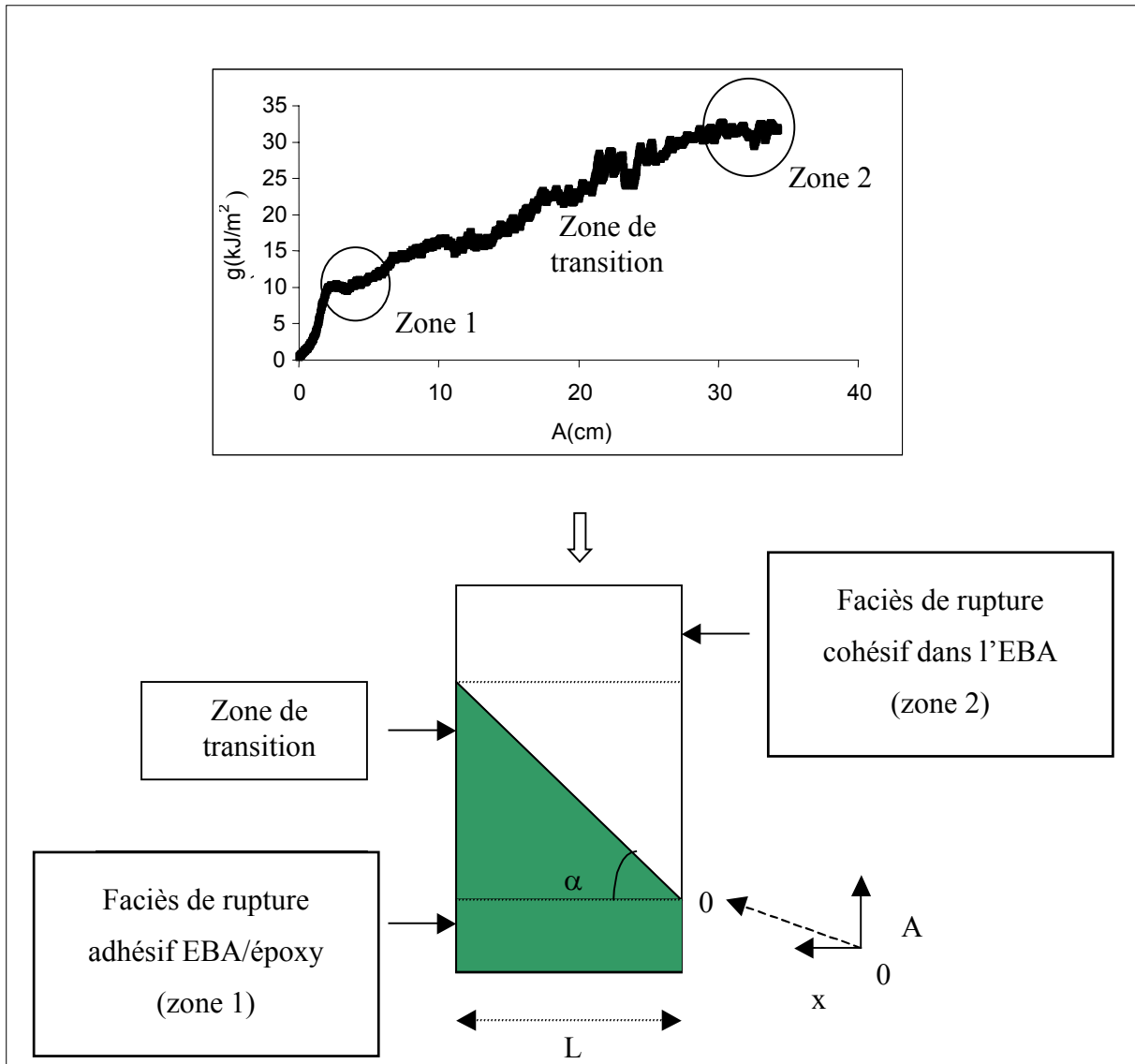


Figure IV.6 :Schéma simplifié des faciès de rupture du tube identifiés à l'énergie de pelage

Où

- $g$  = énergie globale de pelage mesurée pour une valeur de  $A$  donnée
- $x$  = largeur du segment de faciès de type cohésif (zone 2)
- $L$  = largeur totale de bande pelée
- $\alpha$  = angle défini sur la Figure IV.6
- $A$  = distance de déroulement du pelage (lieu de transition)

Cette figure montre qu'il existe trois zones différentes. Deux zones qui correspondent chacune à un faciès de rupture et une énergie de pelage bien définie, et une zone de transition qui comporte les deux types de faciès pour une énergie variable.

Le but de cette analyse est de pouvoir déterminer s'il est possible d'associer un faciès de rupture à une valeur d'énergie sur cette zone transitoire.

### Hypothèses

Nous supposons que l'énergie globale mesurée  $g$  est une fonction des fractions de la rupture correspondant à l'énergie interfaciale  $g_{EBA/Ep}$  et cohésive  $g_{EBA}$ . Dans ce cas, si l'on se reporte à la Figure IV.6 qui schématise les faciès de façon simplifiée, l'on voit que :

$$\tan g\alpha = \frac{A}{x} \quad (4.1)$$

Où  $A$  représente la distance de pelage par rapport au début de la transition, 0.

### Conditions aux limites

A l'origine du pelage, considérée en  $A=0$ , le faciès de rupture est totalement adhésif.

En fin de pelage considéré en  $A=L \tan g\alpha$ , la rupture est cette fois complètement cohésive.

Les conditions aux limites s'inscrivent, telles que :

$$\text{En } A = 0, \quad g = g_{EBA/Ep} \quad (4.2)$$

$$\text{En } A = L \tan g\alpha, \quad g = g_{EBA} \quad (4.3)$$

### Résolution

Le domaine de transition révèle une rupture mixte pour laquelle l'énergie globale de rupture se décompose en une fraction de rupture cohésive dans l'EBA ( $\frac{x}{L}$ ) et une fraction de rupture adhésive à

l'interface EBA/Ep ( $1 - \frac{x}{L}$ ).

Ainsi, d'après ces conditions aux limites

$$Lg = xg_{EBA} + (L-x)g_{EBA/Ep} \quad (4.4)$$

D'après (4.1), nous obtenons  $g = \frac{A}{L \tan g\alpha} (g_{EBA} - g_{EBA/Ep}) + g_{EBA/Ep}$



L’équation (4.5) peut s’écrire sous la forme

$$g = p \times A + g_{EBA/Ep} \quad (4.5)$$

Avec

$$p = \frac{g_{EBA} - g_{EBA/Ep}}{L \tan \alpha}$$

Le paramètre  $p$  est obtenu par régression linéaire sur les points appartenant à la zone de transition énergétique de la Figure IV.6.

Des mesures directes effectuées sur le graphique permettent d'obtenir des valeurs de  $g_{EBA}$ ,  $g_{EBA/Ep}$  et  $p$ . La valeur de  $L$  est connue.

Il est donc possible de déterminer  $\alpha$  associé aux faciès de rupture.

Le calcul nous a permis d'obtenir une valeur de l’angle  $\alpha$  de 82,2. Une mesure directe de l'angle  $\alpha$  sur l'échantillon a donné une valeur équivalente à celle obtenue par le calcul :  $\alpha \approx 83 \pm 1^\circ$  et à mettre en rapport avec le pas de fabrication du matériau tri-couche.

L'ensemble des essais ayant fourni des mesures d'angles reproductibles, il est par conséquent possible d'estimer à tout moment l'énergie globale du système dans la zone de transition, puisqu'il est admis que les variations globales de  $g$  sont directement liées aux faciès de rupture et, ce, de manière quantitative.

### 1.3 IDENTIFICATION DES DEFAUTS DE FABRICATION

L'ensemble de ces résultats montre qu'il est possible d'associer chaque énergie globale à un faciès de rupture. Cependant, ces énergies fluctuent énormément d'un tube à l'autre, ce qui pose d'importants problèmes de reproductibilité.

L'un des points importants est le procédé de fabrication des tubes. Il est probable que ces différences proviennent d'un défaut de fabrication. L'un des paramètres sensibles de ce processus semble être le chauffage du tube qui précède le dépôt des polymères. Si nous examinons le procès verbal de fabrication, cette température de chauffe fluctue en fonction du tube, sans toutefois dépasser une température limite maximale de 220°C, préconisée par le fournisseur.

Le Tableau IV.3 regroupe les températures de chauffe des supports avant et après mise en œuvre du revêtement.

Température (°C)	Tube 7	Tube 9	Tube 10
avant dépôt	219-220	208-211	209-215
après dépôt	61	57	56

*Tableau IV.3 : Température du support avant et après dépôt des polymères*

Le tube 7, dont nous avons constaté la très faible énergie de pelage, a été chauffé à une température comprise entre 219 et 220 °C, proche de la température limite. Il semble que cette gamme de température soit trop proche de la température maximale autorisée. Il est possible que l'époxy, une fois pulvérisée, réticule trop rapidement sans avoir le temps de former de solides liaisons avec l'EBA extrudé. Dans ce cas, l'EBA est uniquement maintenu sur le support par la pression due à l'extrusion, mais ne possède pas de liaisons chimiques avec l'époxy susceptibles de renforcer l'adhésion.

La température de chauffe du tube 9 ne se situe pas dans la même gamme. Plus faible que celle des deux autres tubes, elle nous a permis d'observer une alternance de faciès de rupture cohésive et adhésive. L'obtention de ces deux faciès de rupture montre qu'à nouveau le réglage n'est pas optimal et que seule une partie du tube est valide en terme d'adhérence. Il est possible, pour ce cas particulier, que le support ait été trop peu chauffé (208°C) et n'ait pas créé les liaisons souhaitées permettant d'obtenir un collage optimal et uniforme sur l'ensemble du tube.

En revanche, même si son énergie de pelage fluctue quelque peu au cours des essais, le tube 10 semble être celui qui possède les meilleures caractéristiques d'adhérence. Les essais de pelage présentent une énergie uniforme assez forte et un faciès de rupture cohésive dans l'EBA.

Par conséquent, il semblerait, d'après ces résultats, que la température optimale de chauffe du tube avant dépôt se situe entre 210 et 215°C. Il convient cependant d’être prudent sur cette interprétation des différences de faciès de pelage, car il est clair que de nombreux autres paramètres de réglages de la même chaîne de fabrication ont pu aussi entrer en jeu.

D'autres essais de pelage nous ont permis de mettre à jour certaines anomalies qui modifiaient de façon importante l'énergie du système. Deux de ces anomalies, repérées sur les parties cohésives des tubes 9 et 10, sont présentées Figure IV.7.

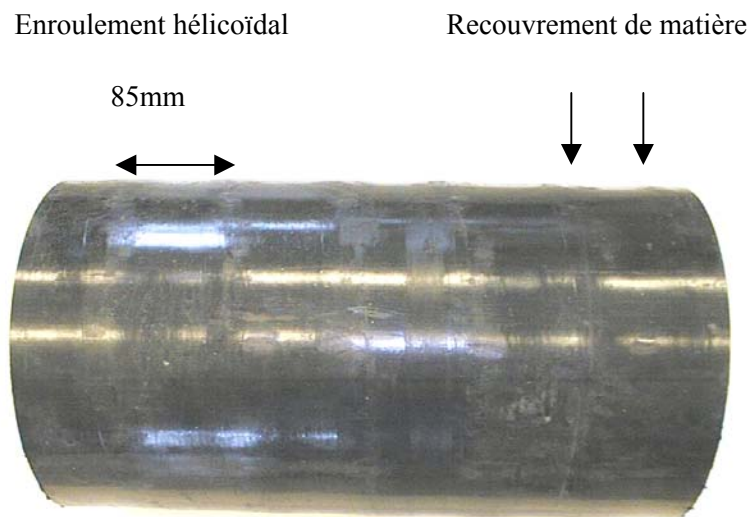


*Figure IV.7 : Anomalies observées sur le faciès de rupture du tube 10  
(côté bande)*

Nous pouvons ici observer que le faciès de rupture n'est pas exclusivement cohésif. Il se décompose en deux zones bien distinctes :

- Une première zone présente le résultat d'un pelage cohésif traditionnel,
- Une seconde zone (séparée de la première par un "liseré noir" de PEHD d'épaisseur moyenne de 0,35 mm) présente un faciès de rupture adhésif à l'interface EBA/Ep, laissant paraître une très fine couche d'EBA.

Ces deux phénomènes semblent aussi issus d'un défaut de fabrication lié au mode de dépôt des polymères. En effet, l'extrusion de l'EBA et du PEHD se fait latéralement sur le tube. Il existe donc des zones de recouvrement du matériau sur lui-même. Ce défaut peut se traduire par l'écrasement de la couche d'EBA par celle de PEHD plus épaisse. Nous avons pu établir que le dépôt se fait de manière hélicoïdale, espaçant les recouvrements de 8,5 mm (Figure IV.8).



*Figure IV.8 : Recouvrement de matière du à l'extrusion*

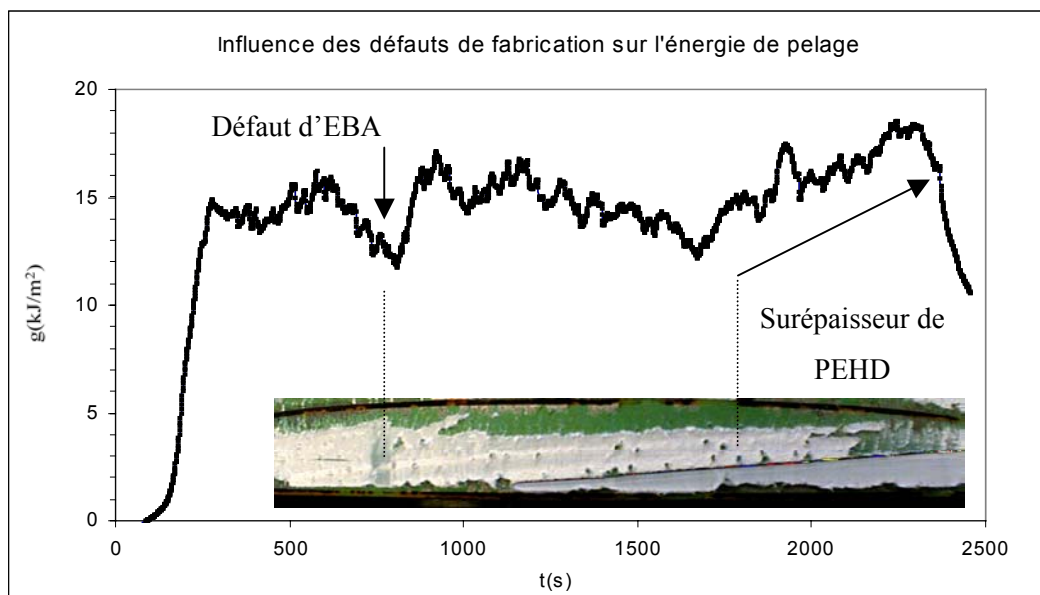
Un autre phénomène apparaît lors des pelages cohésifs. La Figure IV.9 présente un agrandissement de la zone portant ce qui pourrait être considéré comme un autre défaut.



*Figure IV.9 : Anomalie de faciès de rupture du tube 10  
(côté bande)*

Dans ce cas, le pelage présente un faciès strié. Ces nombreuses stries sont espacées régulièrement sur la bande d'une distance variant de 1 à 1,5 mm. Ce type de faciès de rupture pourrait s'apparenter à un phénomène de stick-slip [Maugis et Barquins (1988)]. Cependant, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence toutes les caractéristiques propres à ce genre de phénomène. Il nous faut donc rester prudent quant à une interprétation trop rapide de ce « défaut » supposé.

L'ensemble de ces défauts induit inévitablement des fluctuations dans la mesure de l'énergie de pelage. La Figure IV. 10 montre l'influence directe que peuvent avoir de tels défauts de fabrication sur les résultats d'un pelage.



*Figure IV.10 : Influence des défauts de fabrication sur l'énergie de pelage*

#### 1.4 INFLUENCE DE LA VITESSE DE PELAGE SUR L'ENERGIE DE PELAGE

Les premiers résultats de pelage ont montré une grande dispersion d'énergie à la fois entre tubes et entre échantillons d'un même tube.

Afin de savoir s'il s'agit d'un phénomène isolé ou reproductible, nous avons regardé l'évolution de l'énergie de pelage du système tri-couche des tubes 7, 9, 10 et « sans adhésif » (c'est à dire d'un tube particulier sans EBA ni époxy) pour des vitesses de pelages comprises entre 0,1 et 30 mm/min.

L'angle nominal de pelage imposé à 180 degrés par le dispositif, et la largeur des bandes polymères de 25 mm sont restés constants au cours des essais. Seule la vitesse de pelage a changé entre les essais.

La Figure IV.11 présente l'évolution de l'énergie de pelage en fonction de la vitesse de pelage.

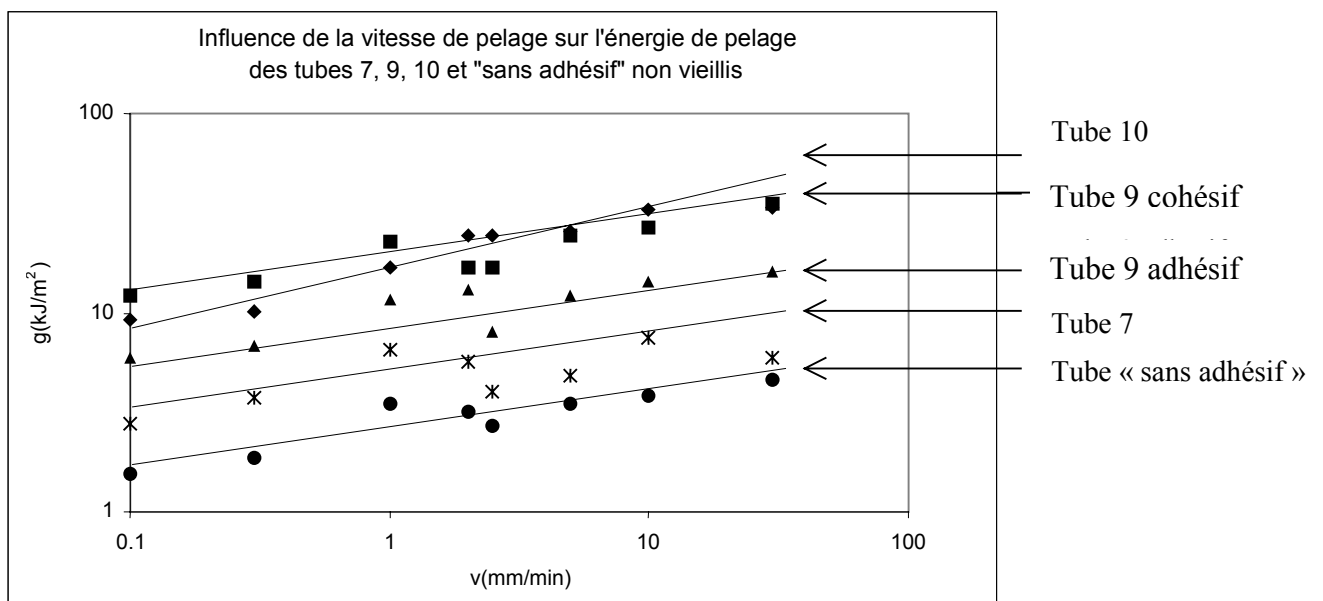


Figure IV.11 : Influence de la vitesse de pelage sur l'énergie de pelage des tubes 7, 9, 10 et « sans adhésif » non vieillis

Cette figure montre que, tout comme pour les valeurs obtenues à vitesse de pelage unique, l'énergie de pelage  $g$  varie pour chaque tube en fonction de la vitesse. Nous constatons que plus le décollement est rapide, plus elle nécessite d'énergie pour séparer le polymère du substrat. Cependant, quelle que soit la vitesse de pelage choisie, le comportement reste identique.

Le tube 7 présente une faible énergie de pelage, toujours associée à une rupture adhésive à l'interface EBA/Ep.

Le tube 9 possède toujours deux énergies distinctes. L'une correspondant à une rupture de type interfacial EBA/Ep, de faible énergie mais cependant supérieure à celle du tube 7; l'autre correspondant à une rupture cohésive dans l'EBA, de plus haute énergie.

Le tube 10, quant à lui, révèle une énergie de pelage assez grande, associée à un faciès de rupture cohésif dans l'EBA, uniforme sur toute la gamme de vitesse et assez proche de celle du tube 9 sur la partie cohésive.

Les relations  $\text{Log } g$  en fonction de  $\text{Log } v$  sous la forme  $\text{Log } g = a \text{ Log } v + b$  sont acceptablement linéaires.

Nous avons détaillé les caractéristiques des ces droites dans le Tableau IV.4.

N° du tube	Pente de la droite (a)	Intersection (b)	Coefficient de régression linéaire ( $R^2$ )
7	0,13	0,65	0,56
9 cohésif	0,26	1,22	0,92
9 adhésif	0,17	0,96	0,78
10	0,17	1,25	0,83
sans adhésif	0,18	0,41	0,85

*Tableau IV.4 : Caractéristiques des droite de pelage*

Nous pouvons constater que toutes les valeurs de pente sont du même ordre de grandeur, hormis celle de la partie cohésive du tube 9, un peu plus élevée, preuve d’une bonne cohésion de l’EBA. Nous pouvons donc supposer que ces relations, décalées de quelques  $\text{kJ/m}^2$  seulement et assimilées à des droites, sont parallèles entre elles.

Ce parallélisme suggère une évolution de l’interface plutôt que de la masse, ce qui recoupe les résultats des essais du Chapitre 3, qui montrent la faible transformation du PEHD au cours du temps (Cf équation (1.5) : le fait que  $f(V,T)$  reste semblable implique ce parallélisme en échelles logarithmiques).

### 1.5 CAS DU PELAGE D'UN TUBE SANS ADHESIF

Les phénomènes massiques de déformation du système tri-couche lors de l’essai de pelage semblent essentiellement liés au comportement du PEHD, déposé en forte épaisseur sur la canalisation par rapport aux autres composants. Nous avons donc étudié le comportement d’un tube sans adhésif, c'est-à-dire uniquement recouvert de PEHD extrudé également présenté sur la Figure IV.11.

L'accroche du polymère sur le métal ne se faisant que grâce à la pression de l'extrusion, ce test va nous permettre de connaître l'énergie nécessaire au décollement du PEHD seul.

Il est intéressant de constater que l'énergie de pelage du tube sans époxy ni EBA reste extrêmement faible quelle que soit la vitesse de pelage, et relativement proche des valeurs obtenues pour le tube 7. L'allure générale de la courbe montre une augmentation de l'énergie avec la vitesse de pelage similaire aux trois tubes précédemment étudiés.

La pente  $a=0.18$ , la valeur de l'intersection  $b=0.41$  et le coefficient de régression linéaire  $R^2 = 0.85$  se rapprochent très nettement de ceux obtenus pour les tubes 9 cohésif et 10 de plus haute énergie (rupture cohésive dans l'EBA).

#### 1.6 DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ADHESION GLOBALE DU SYSTEME

L'essai précédent indique la contribution de la déformation massique du PEHD à l'énergie de pelage. En toute rigueur, il nous faudrait désormais tenir compte de cette contribution en énergie en la déduisant de tous les résultats de pelage précédemment obtenus. En effet, l'essai de pelage étant à géométrie contrôlée, la soustraction de la contribution massique du PEHD de la valeur globale de l'énergie de pelage nous laisserait une valeur effective de l'énergie d'adhésion, ou d'adhérence, c'est à dire l'énergie nécessaire à la séparation mais en intégrant également le processus de déformation de la matière (adhésif+époxy) dans la zone proche du front de séparation.

La Figure IV.12 présente l'évolution de cette énergie d'adhérence du système en fonction de la vitesse de pelage, après soustraction de la contribution du PEHD.

Nous avons soustrait l'énergie obtenue à partir des essais du tube sans époxy ni EBA à celle de chacun des tubes, à vitesse égale.

Afin de limiter les erreurs, nous avons calculé ces valeurs à partir des droites de regression linéaire.

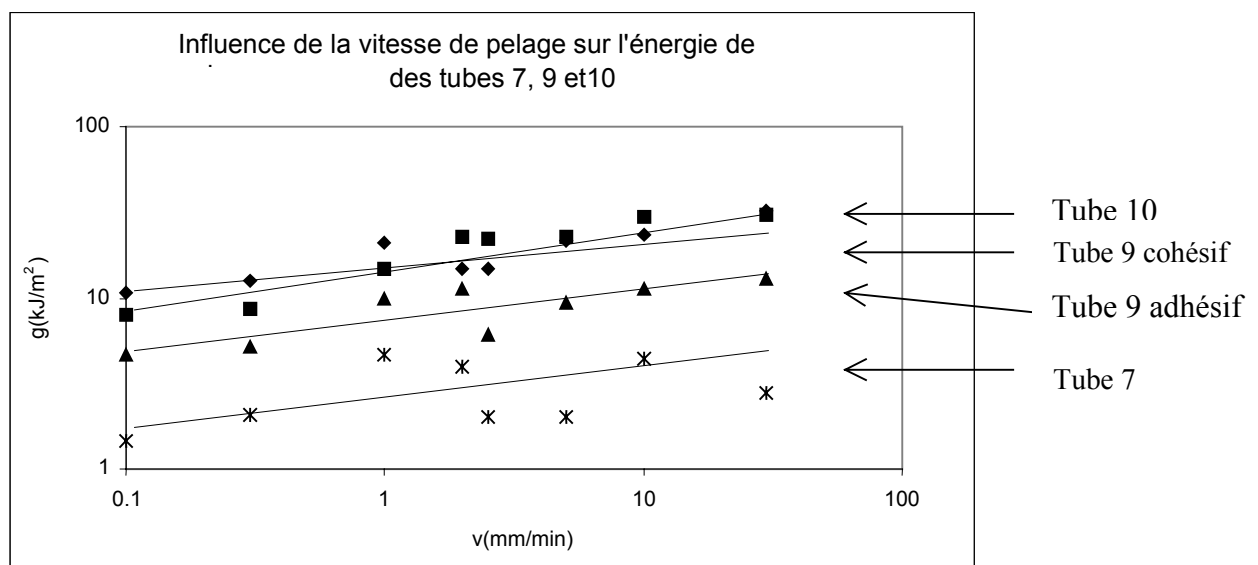


Figure IV.12 : Evaluation de l'énergie d'adhérence calculée des tubes 7, 9 et 10

Nous pouvons constater que l'évolution de l'énergie en fonction de la vitesse de pelage reste semblable à celle de la Figure IV.11.

Les courbes sont toujours parallèles entre elles et de même pente. Même après soustraction de la contribution énergétique du PEHD, les écarts restent faibles.

Si nous observons l'énergie de pelage que nous obtenons pour le tube « sans adhésif » à la vitesse de sollicitation la plus fréquemment employée dans nos essais ( $v = 5 \text{ mm/min}$ ), nous trouvons une valeur de  $g = 2,3 \text{ kJ/m}^2$ . Cette valeur, du même ordre de grandeur que les écarts d'énergie mis en évidence lors des pelages de nos échantillons, nous permet d'assimiler l'énergie de pelage ( $g$ ) à l'énergie d'adhésion ou d'adhérence ( $G$ ).

### Remarques

Nous avons pu voir que des défauts de fabrication engendraient une forte dispersion des valeurs d'énergie de pelage entre tubes mais aussi entre échantillons d'un même tube.

Dans la majorité des cas, nous avons constaté que cette dispersion était en moyenne au delà de  $3 \text{ kJ/m}^2$ , ce qui nous a conduit à négliger dans la suite des essais l'énergie dissipée due à la déformation du PEHD, typiquement plus faible.

Compte tenu des incertitudes de mesures, reliées majoritairement aux défauts intrinsèques des tubes, et la relativement faible dissipation associée à la déformation du PEHD, nous assimilons, en bonne approximation, l'énergie de pelage à l'énergie d'adhésion (y compris les dissipations locales proches du front de séparation).

## 2 VIEILLISSEMENT « SANS DÉFAUTS DE SURFACE »

La première partie de ce chapitre nous a permis de mieux connaître le matériau dans son état initial et va nous servir de point de départ pour établir des comparaisons après vieillissement.

Nous avons vu que les défauts liés à la fabrication étaient nombreux et généraient des différences radicales de comportement lors du pelage.

A ces défauts de fabrication viennent parfois s'ajouter des problèmes de mise en œuvre qui peuvent engendrer des dégradations du revêtement. Les canalisations enterrées, parfois soumises à des agressions externes (changement de température, pression, arrachement, micro-organismes, polarisation cathodique....) voient les propriétés anticorrosives de leur revêtement externe se modifier au cours du temps. Il est donc nécessaire de choisir des paramètres de vieillissement pertinents, au plus près de la réalité et capables d'accélérer le vieillissement pour prédire des comportements à plus long terme.

*Etant donnés les nombreux défauts relevés sur les échantillons, nous avons choisi de poursuivre cette étude sur le tube 10 qui paraît être le plus homogène afin de limiter au mieux les problèmes liés aux dispersions expérimentales.*



## 2.1 CHOIX DES PARAMETRES ET CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT

Une étude de vieillissement accéléré impose de travailler sous des conditions de sollicitation du matériau plus endommagantes qu'en milieu réel.

Les paramètres de vieillissement ont été choisis en accord avec notre partenaire industriel, afin de reconstituer au mieux le milieu naturel.

### **La température**

L'un des paramètres de vieillissement le plus fréquemment varié est la température. Facilement contrôlable, il permet de comparer des évolutions de comportement en fonction du temps, lorsqu'il est choisi loin des points de fusion et de transition vitreuse.

Nous avons travaillé à trois températures différentes : 20, 35 et 60.

La majorité des essais préliminaires a été réalisée à 60°C, permettant d'accélérer les phénomènes sans toutefois altérer le revêtement trop rapidement.

Une seconde campagne d'essais, menée cette fois à 20°C et 35°C, nous a permis d'obtenir des résultats plus proches de ceux potentiellement rencontrés « en situation réelle ».

### **Le milieu**

L'un des thèmes importants de cette étude est la compréhension des phénomènes de diffusion au sein du matériau. Le choix du milieu de vieillissement doit permettre de répondre à ce critère.

La plupart des vieillissements ont été réalisés en milieu aqueux :

Tout d'abord dans l'eau distillée, milieu agressif par excellence et capable d'accélérer le vieillissement de façon importante.

Ensuite, nous avons testé l'effet d'un milieu salin obtenu à partir d'eau distillée additionnée de sel (NaCl à 99%) en proportion de un gramme par litre. Ce deuxième milieu de vieillissement, couplé à d'autres paramètres expérimentaux doit permettre de reconstituer un milieu conducteur, nécessaire à la mise en œuvre de la protection cathodique utilisée par GDF.

### **Les défauts de surface**

La mise en place des canalisations provoque parfois des endommagements du revêtement (déchirement, poinçonnement...), susceptibles de modifier considérablement les conditions d'altération ultérieure en service du revêtement. Le paramètre « défaut de surface » s'est donc imposé de lui-même dans cette étude.

Le but étant de comprendre comment le revêtement se décolle en vieillissant suite à un défaut, nous avons réalisé deux études parallèles liées à ce paramètre.

Une première étude sur le vieillissement d’échantillons sains a servi de point de comparaison à une seconde étude sur des échantillons comportant des défauts de surface. Ces défauts de surface, créés artificiellement sur toute la circonférence de l’échantillon (Chapitre 2), ont permis d’accélérer le processus de vieillissement et de transformer localement la diffusion en ces points singuliers.

### **La protection cathodique**

Le système de protection cathodique est actuellement utilisé par GDF pour protéger l’acier des canalisations contre la corrosion au niveau des défauts de surface du revêtement.

Il paraît important de connaître l’impact de ce paramètre sur le vieillissement du revêtement dans la mesure où il est susceptible d’influer sur la diffusion, donc de transformer le mode de décollement.

Ces essais de protection cathodique ont nécessité l’utilisation d’un milieu conducteur (NaCl 1g/l) et ont été réalisés sous une différence de potentiel contrôlé de  $-1$  volt / Ag/AgCl, à courant établi.

Nous avons voulu savoir de quelle manière les phénomènes de dégradation pouvaient intervenir en conditions simples de vieillissement. Nous avons donc réalisé une série d’essais préliminaires sur des échantillons « sans défauts de surface ».

Les échantillons ont été testés par pelage ( $\theta$  nominal=180 degrés), à une vitesse  $v=5$  mm/min, équivalente sur toute la série d’essais et à température ambiante.

Nous avons vu dans les précédents paragraphes les problèmes qu’engendraient les défauts de fabrication sur le calcul de l’énergie de pelage du système.

Pour s’affranchir de ces écarts d’énergie parfois importants, nous avons choisi des conventions particulières :

- Nous décidons que le pelage est de type cohésif dans l’EBA lorsque le faciès de rupture est totalement cohésif (symbolisé par un carré sur les graphiques d’énergie). C’est à dire que le faciès est blanc sur toute la surface de rupture, à la fois sur la bande et sur la virole (EBA).
- Nous décidons que le pelage est de type adhésif à l’interface EBA/Ep lorsque le faciès de rupture montre une séparation complète des deux matériaux (symbolisé par un losange sur les graphiques d’énergie). C’est à dire que le faciès est blanc sur la bande (EBA) et vert sur la virole (époxy).
- Enfin, nous décidons que le pelage est de type adhésif à l’interface Ep/métal lorsqu’à nouveau nous observons une séparation complète des matériaux, montrant le métal sur la virole et l’époxy sur la bande (vert) (symbolisé par un triangle sur les graphiques d’énergie).

A ce stade de l’étude, nous n’avons pas tenu compte des parties mixtes comprenant plusieurs faciès de ruptures.

## 2.2 VIEILLISSEMENT A 60°C

La première étape de l'étude a consisté à regarder l'influence des paramètres température et milieu de vieillissement indépendamment les uns des autres, afin de connaître leur impact sur le vieillissement du revêtement considéré « sans défaut de surface ».

Dans un premier temps, l'étude s'orientera à 60°C afin d'étudier plus précisément les phénomènes de vieillissement accélérés et d'identifier sur un temps réduit les dégradations rencontrées lors de ces essais.

### 2.2.1 Vieillissement sous air

Cette campagne d'essais, réalisée sur des échantillons « non prédécoupés » vieillis en étuve à 60°C nous a permis de connaître, après pelage, l'énergie d'adhésion ou d'adhérence du système en fonction du temps de vieillissement (Figure IV.13).

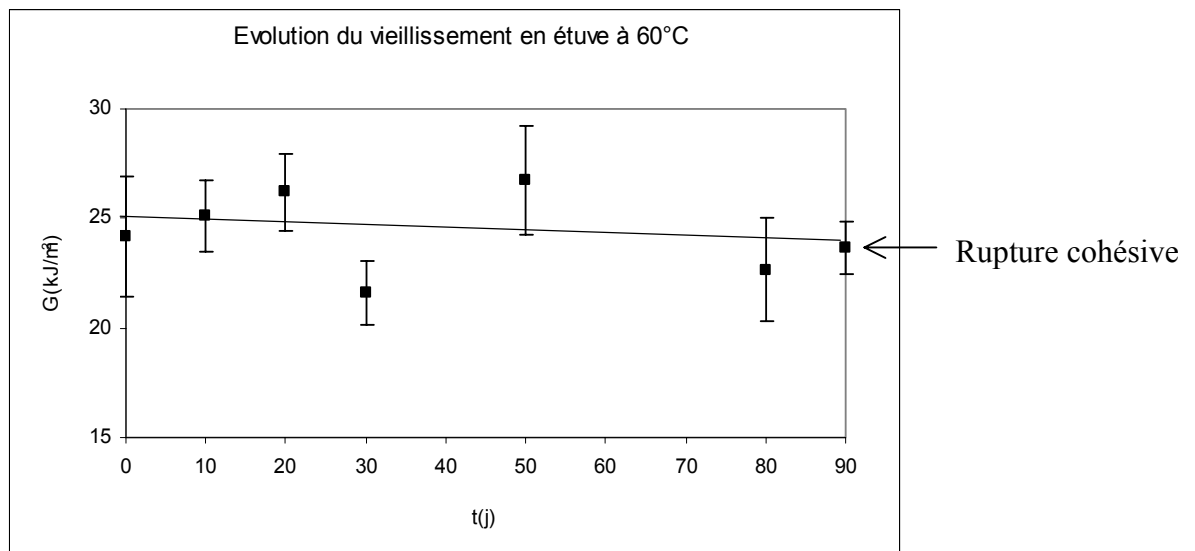


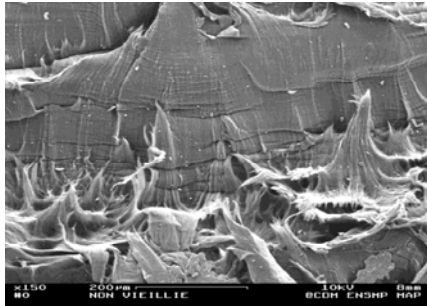
Figure IV.13: Evolution de l'énergie d'adhésion sous air à 60°C

Ces résultats montrent qu'un vieillissement sous air (hygrométrie > 80%) en température ne semblent pas influencer clairement le décollement du revêtement. L'énergie d'adhésion reste assez stable au cours du temps, même si les écarts fluctuent entre valeurs, du moins sur l'échelle de temps considérée.

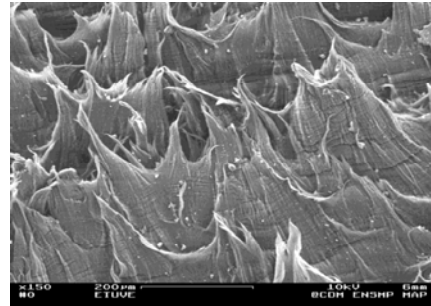
A 90 jours de vieillissement, l'énergie d'adhésion est quasi identique à celle d'origine ( $G \sim 25 \text{ kJ/m}^2$ ).

D'autre part, nous savons que chaque énergie est liée à un type de faciès de rupture particulier. Ce vieillissement en étuve n'a révélé qu'un seul type d'énergie, associée à un faciès cohésif dans l'EBA.

La Figure IV.14 compare deux faciès de rupture cohésifs observé par microscopie électronique à balayage (x150), l’un extrait d’un échantillon non vieilli, l’autre, extrait après 90 jours de vieillissement sous air en étuve à 60°C.



Rupture cohésive d’un  
échantillon non vieilli



Rupture cohésive d’un  
échantillon vieilli sous air à 60°C

*Figure IV.14 : Evolution des faciès de rupture cohésif dans l’EBA  
(Observations MEB, grossissement x70)*

L’observation microscopique des faciès de rupture ne révèle pas de détérioration apparente entre échantillons vieillis et non vieillis. Les faciès, cohésifs tout au long de l’essai, sont identiques à ceux observés sur des échantillons non vieillis. L’agrandissement de la zone pelée montre l’état fibrillaire de cette partie cohésive dans l’EBA, parfaitement identique à celui d’un échantillon non vieilli.

#### Remarques

Ces premiers résultats suggèrent que le paramètre température, considéré de façon isolé, ne produit pas d’effet visible sur le vieillissement du système tri-couches, tout au moins jusqu’à 90 jours de vieillissement.

Cette hypothèse paraît confirmée à la fois sur le plan énergétique mais aussi par l’observation des faciès de rupture qui restent identiques.

#### 2.2.2 Vieillissement dans l’eau distillée

Une seconde campagne de vieillissement a cette fois été menée dans l’eau distillée à 60°C. L’eau initialement distillée, n’a pas été remplacée au cours de l’essai, permettant par conséquent une éventuelle contamination par lessivage des produits de faible masse moléculaire du polymère. Les échantillons ont été placés en immersion dans des cuves sur un temps de vieillissement donné, puis pelés dans les conditions habituelles ( $v=5\text{mm/min}$ ,  $\theta$  nominal = 180 degrés).

La Figure IV.15 montre l’évolution de l’énergie d’adhésion du système tri-couche en fonction du temps de vieillissement pour des échantillons « sans défauts de surface » (N.B. : Les valeurs de G

présentées correspondent aux mesures dans les zones non mixtes, c'est à dire où les ruptures sont exclusivement soit cohésive dans l'EBA, soit adhésives à l'interface EBA/Ep).

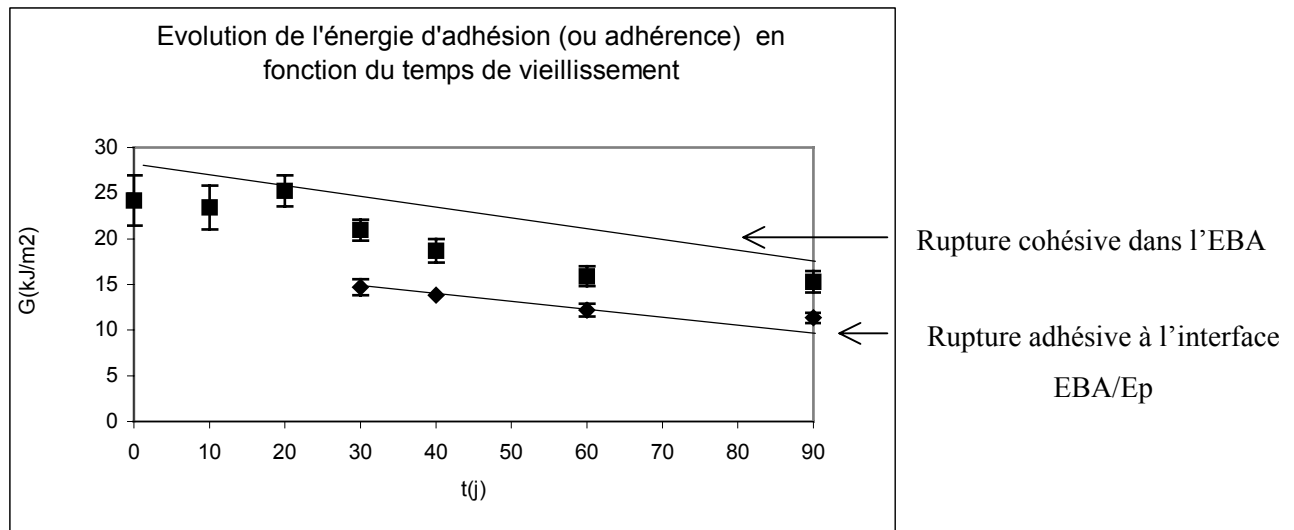


Figure IV.15. : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction du temps de vieillissement dans l'eau distillée à 60°C (sans défauts de surface).

- Les symboles « carré » représentent les points appartenant à une rupture totalement cohésive dans l'EBA.
- Les symboles « losange » représentent les points appartenant à une rupture totalement adhésive à l'interface EBA/Ep.

Cette figure montre une légère décroissance de l'énergie d'adhésion en fonction du temps de vieillissement, et ce, pour chaque type de rupture. Cependant, la différence d'énergie d'adhésion entre les échantillons non vieillis et ceux vieillis à plus long terme reste relativement faible (une dizaine de  $\text{kJ/m}^2$  seulement après 90 jours de vieillissement pour la rupture cohésive).

La présence d'un pelage adhésif à l'interface EBA/Ep dès 30 jours de vieillissement indique qu'il existe un endommagement par l'eau. Ce dernier se traduit par une énergie d'adhésion quasi stable au cours du temps et les défauts observés sont ponctuels.

Dans ce cas, nous pouvons penser que l'absorption d'eau reste faible et que le PEHD joue correctement son rôle barrière face au milieu, appuyant l'hypothèse que l'eau ne pénètre pas de façon assez importante dans la masse pour endommager radicalement le revêtement aux temps de vieillissement considérés.

### 2.3 VIEILLISSEMENT A 20°C DANS L’EAU DISTILLEE

Nous avons voulu nous rapprocher des conditions réelles de vieillissement et savoir quelles types de dégradations pouvaient survenir dans ces conditions.

Pour ce faire, nous avons réalisé une série d’essais dans l’eau distillée à 20°C sur des échantillons « sans défauts de surface ».

La Figure IV.16 présente l’évolution de l’énergie d’adhésion en fonction du temps de vieillissement.

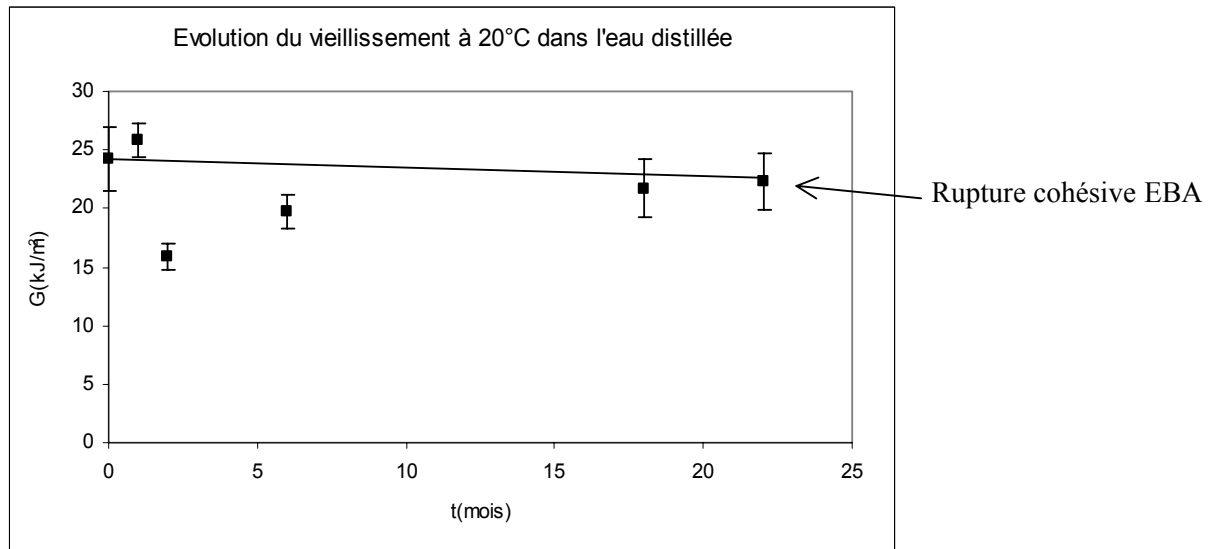


Figure IV.16 : Evolution de l’énergie d’adhésion du revêtement (sans défauts de surface)

Bien que les vieillissements soient relativement longs (environ 2 ans) et malgré les dispersions, nous n’observons pas de chute significative de l’adhésion. Quel que soit le temps de vieillissement, la rupture est restée cohésive dans l’EBA.

### 2.4 REMARQUE SUR LE ROLE DE L’EAU ET DE LA TEMPERATURE

(SANS DEFAUTS DE SURFACE)

Nous avons observé que la température, même relativement élevée, lorsqu’elle est considérée de façon isolée, n’exerce pas d’influence notable sur le vieillissement du revêtement.

De la même manière, un vieillissement dans l’eau distillée à température ambiante n’a pas produit de dégradation observable sur le revêtement. En revanche, il semble que la température, associée à l’eau distillée, exerce cette fois un rôle, quoique faible, sur le vieillissement du matériau « sans défauts de surface ». Les résultats des essais montrent le rôle non négligeable que joue la combinaison des deux paramètres dans le vieillissement, puisque nous observons une rupture cohésive dans l’EBA, d’énergie décroissante, mais aussi une rupture adhésive à l’interface EBA/Ep, de plus faible énergie, et jusqu’ici inexistante.

### 3 VIEILLISSEMENT « AVEC DEFAUTS DE SURFACE »

Nous avons pu constater que le vieillissement des échantillons « sans défauts de surface » est relativement lent dans les conditions testées (eau distillée à 60°C). D'autre part, nous avons vu qu'il existe des possibilités pour que ce revêtement subisse des détériorations lors de la pose des canalisations, ce qui modifierait les conditions locales de dégradation en service de la liaison adhésive revêtement/acier. Nous allons donc nous attacher à décrire dans cette partie les phénomènes de vieillissement qui se produisent sur des échantillons comportant des « défauts de surface » à une température moindre de 35°C, puis à une température plus élevée de 60°C.

Pour ce faire, nous avons conservé les paramètres de vieillissement (milieu de vieillissement et température) et créé des « défauts de surface » artificiels sur la circonférence de l'échantillon. Autrement dit, les bandes prévues pour le pelage ont été découpées *avant* plutôt qu'après vieillissement.

#### 3.1 VIEILLISSEMENT A 35°C DANS L'EAU DISTILLÉE

La procédure de vieillissement reste identique à celle précédemment décrite. Les échantillons, cette fois « prédécoupés » avant vieillissement (simulant un « défaut de surface »), sont immergés dans des cuves d'eau distillée thermostatées à 35°C pendant un temps  $t$  de vieillissement.

Ce temps écoulé, elles sont prélevées du milieu, séchées superficiellement, puis pelées, dans un délai de quelques heures après sortie de la cuve, à une vitesse constante  $v=5\text{mm/min}$ , grâce au dispositif de pelage à angle contrôlé de 180 degrés.

#### 3.2 ANALYSE DES PELAGES ET FACIES DE RUPTURE

La Figure IV.17 présente le résultat de pelages à 35°C pour différents temps de vieillissement.

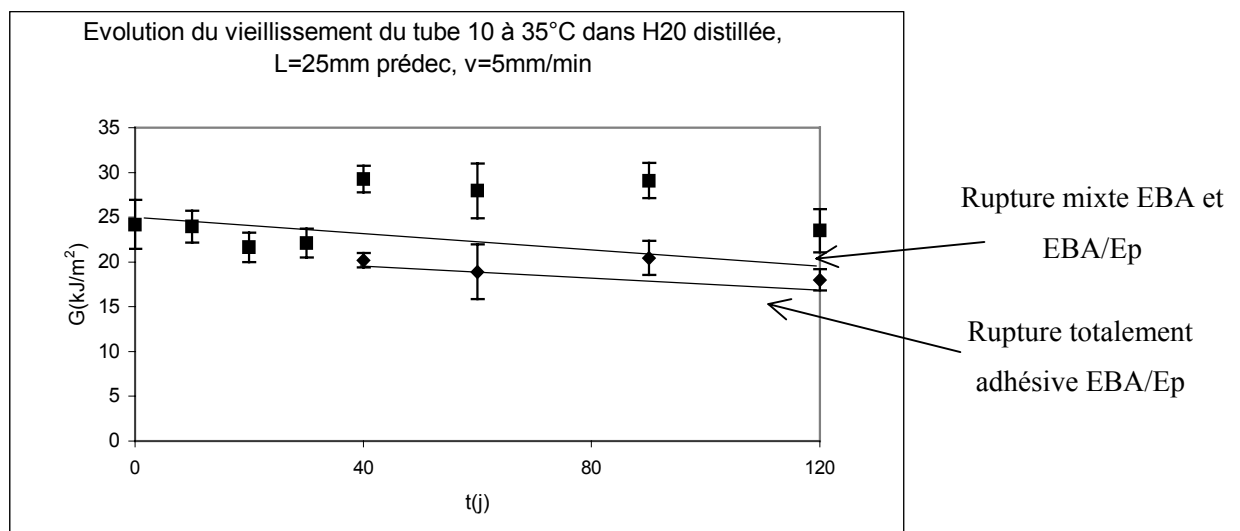


Figure IV.17 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction du temps de vieillissement à 35°C

Pour mémoire :

- Les symboles « carrés » présentent une rupture mixte EBA et EBA/Ep.
- Les symboles « losanges » présentent une rupture totalement adhésive EBA/Ep.

Comme le montre la Figure IV.17, il existe deux types d’énergie globale d’adhésion :

- Une première valeur d’énergie, associée à une rupture mixte (partiellement cohésive dans l’EBA et partiellement adhésive EBA/Ep), est très relativement constante sur les temps de vieillissement relativement longs (seulement quelques  $\text{kJ/m}^2$  sur 120 jours de vieillissement) et présente une forte dispersion entre les valeurs d’énergie, ce qui rend d’autant plus compliquée l’analyse énergétique du phénomène. La décroissance, comme nous le verrons, est associée à la fraction de rupture cohésive dans l’EBA, décroissante elle aussi avec le temps d’immersion.

- Une seconde valeur d’énergie, associée à une rupture mixte adhésive EBA/Ep et Ep/métal, adopte le même profil de vieillissement décroissant, mais de manière décalée en énergie. Le système perd là aussi quelques  $\text{kJ/m}^2$  mais présente beaucoup moins de dispersion.

### 3.3 VIEILLISSEMENT A 60°C DANS L’EAU DISTILLÉE

Les essais ont été réalisés suivant la procédure de vieillissement décrite antérieurement. Les viroles ont ensuite été testées grâce à l’essai de pelage à angle contrôlé à une vitesse constante  $v=5\text{mm/min}$ .

Les premiers résultats, présentés Figure IV.18 montrent l’évolution de l’énergie d’adhésion du système tri-couche vieilli à 60°C dans l’eau distillée en fonction du temps de vieillissement.

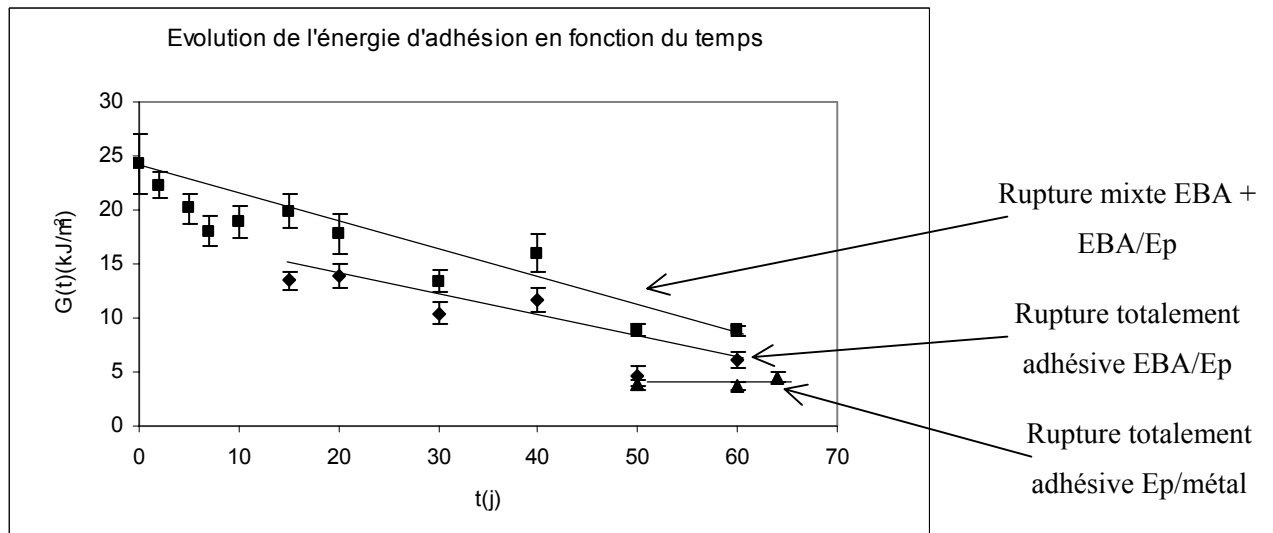


Figure IV.18 : Evolution de l’énergie d’adhésion globale du système vieilli dans l’eau distillée à 60°C



Pour mémoire :

- Les symboles « carrés » présentent une rupture mixte EBA et EBA/Ep.
- Les symboles « losanges » présentent une rupture totalement adhésive EBA/Ep.
- Les symboles « triangles » présentent une rupture totalement adhésive Ep/métal.

Les résultats obtenus après pelage sur des échantillons comportant des « défauts de surface » avant vieillissement sont très différents de ceux obtenus sur des échantillons « sains ».

Nous pouvons observer une assez nette décroissance de l'énergie d'adhésion et trois types de ruptures qui coexistent simultanément :

- Une rupture cohésive dans l'EBA persistant jusqu'à 60 jours de vieillissement.
- Une rupture adhésive à l'interface EBA/Ep qui apparaît à 15 jours de vieillissement et se poursuit jusqu'à 60 jours.
- Une rupture de type adhésive à l'interface Ep/métal qui apparaît tardivement à 50 jours de vieillissement, et qui se poursuit jusqu'à décollement total de la bande polymère à 64 jours.

Nous pouvons constater dans ce cas que le mode de vieillissement est radicalement différent. En effet, la découpe des bandes simulant un défaut de surface avant vieillissement modifie le mode d'absorption. Cette fois, l'eau directement mise au contact des trois interfaces, s'infiltre sous la bande tout en créant un décollement progressif à chaque interface.

Dans ce cas, l'absorption "interfaciale" est beaucoup plus importante, ce qui nous permet de nous affranchir de l'absorption massique venant du côté PEHD, beaucoup plus faible sur des temps courts de vieillissement.

Des observations macroscopiques nous ont permis de noter une diminution progressive de la largeur de bande centrale cohésive restant après pelage en fonction du temps de vieillissement.

Ces observations nous ont permis de mieux connaître l'évolution du vieillissement. Il est possible que l'eau pénètre simultanément aux trois interfaces. Cependant, chacune semble réagir différemment.

Tout d'abord, la partie rupture cohésive dans l'EBA diminue progressivement et symétriquement de chaque côté de la bande au cours du temps. Puis, à plus long terme, l'EBA laisse place à l'époxy. Un changement d'interface s'opère. A long terme, l'époxy disparaît complètement pour laisser place à l'acier mis à nu. Ces phénomènes sont présentés Figure IV.19 où nous observons trois faciès de rupture à des temps de vieillissement différents.

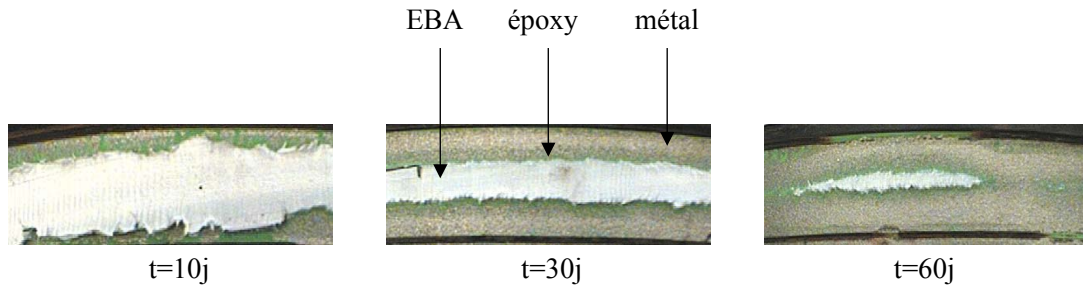


Figure IV.19 : Changement des faciès de rupture après vieillissement (côté virole)

Comme nous l'avons évoqué, l'un des objectifs de ce travail est d'essayer de mieux comprendre la façon dont se décolle le revêtement lorsqu'il possède des « défauts de surface ». Aussi des analyses microscopiques des faciès de rupture après pelage ont été réalisées à différents temps de vieillissement pour mieux cerner les phénomènes de dégradation aux interfaces.

Les micrographies a, b, et c de la Figure IV.20 présentent les faciès de rupture après pelage pour ce type d'échantillons.

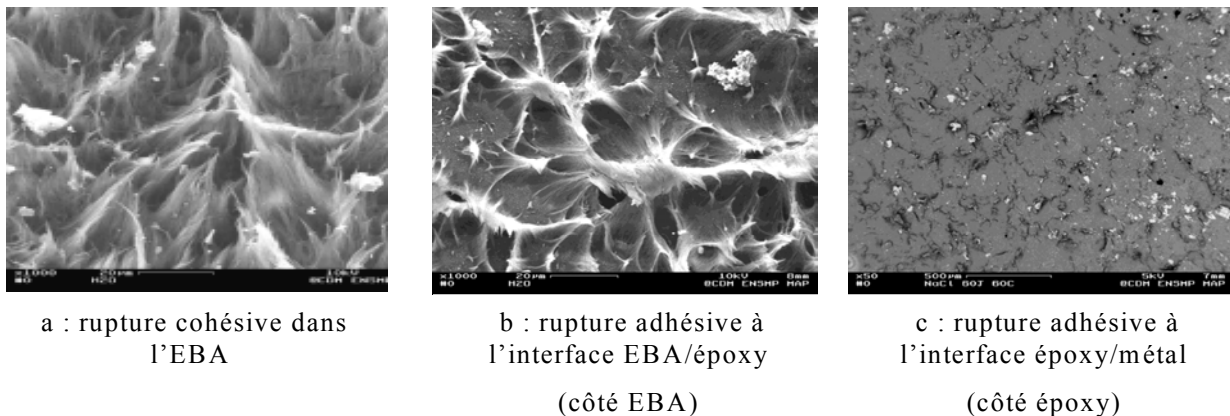


Figure IV.20 : Faciès de rupture des échantillons « prédécoupés » après pelage  
(Observations MEB, grossissement x400 (a et b) et x20 (c))

Ces trois micrographies révèlent des faciès de rupture totalement différents en fonction du temps de vieillissement.

#### Micrographie a :

Cette micrographie présente le résultat d'un pelage cohésif dans l'EBA. On retrouve ce type de faciès de rupture jusqu'à 60 jours de vieillissement.

Cette partie cohésive laisse deviner de "longues franges fibrillaires", typiques d'une rupture ductile. Quel que soit la durée de vieillissement, nous avons observé ces fibrilles de façon reproductible sur les parties cohésives dans l'EBA.

### Micrographie b :

Cette micrographie présente le résultat d'un pelage à l'interface EBA/Ep. Nous pouvons observer ce faciès de rupture dès 15 jours de vieillissement.

L'aspect du faciès est très différent du précédent. Bien qu'il s'agisse d'EBA, nous n'observons pas de zone fibrillaires, mais des cavités de taille assez importante, reliées les unes aux autres par des points d'ancrage.

Dans ce cas, les matériaux ont vieilli prématurément. Il semble dans ce cas précis que l'eau ait atteint l'interface EBA/Ep. La température de vieillissement, relativement élevée pour le matériau (60°C), couplée à l'eau, a très certainement endommagée le système de façon irréversible.

De manière générale, cette rupture adhésive à l'interface EBA/Ep est reproductible quel que soit la durée de vieillissement des échantillons.

### Micrographie c :

Cette micrographie présente le résultat d'un pelage adhésif à l'interface Ep/métal, vu du côté époxy. Nous retrouvons ce type de faciès de rupture pour des durées de vieillissement plus longues (à partir de 50 jours). Dans ce cas, la bande polymère se décolle sans résistance, mettant à nu le métal.

Outre l'aspect "craquelé" de l'échantillon, certainement dû à l'étirement de la bande lors du pelage, nous pouvons remarquer des "tâches brillantes" disséminées. Il s'agit de grenaille noyée dans la résine. Il est très probable que le nettoyage des tubes avant dépôt des polymères ait laissé subsister de tels résidus de grenaille. Dans ce cas, il est possible que ces morceaux de grenailles qui restent piégés sur le tube avant la pulvérisation d'époxy soient source de décollement.

L'eau qui pénètre alors sous la bande accélère l'oxydation de ces pollutions, induisant des amorces de décollement peut-être plus rapide.

Les Figures IV.21a et IV.21b présentent des oxydes de fer observés sur une bande d'époxy pelée.

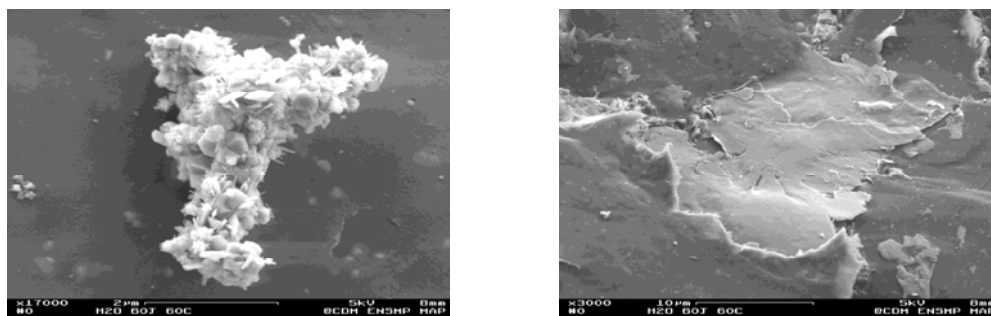


Figure IV.21a et IV.21b : Oxydes de fer observés à l'interface Ep/métal  
(Observations MEB x8000 (a) et x1400 (b))

### 3.4 REMARQUE SUR LE ROLE DE L'EAU ET DE LA TEMPERATURE

(AVEC DEFAUTS DE SURFACE)

Les essais réalisés sur des échantillons comportant des « défauts de surface » ont montré un comportement radicalement différent de tous ceux que nous avons observé jusqu'ici. La décroissance rapide de l'adhésion est cette fois due à l'association de la température, du milieu de vieillissement mais surtout aux « défauts de surface ».

Si l'étude à 35°C n'a pas révélé de changement majeur par rapport aux essais sur matériaux « sans défauts de surface » et ce tant sur le plan énergétique que sur le plan faciès de rupture, en revanche, la campagne d'essais à 60°C a montré une chute de l'adhésion extrêmement rapide. Nous avons observé l'apparition très rapide d'un faciès de rupture adhésif à l'interface Ep/métal, probablement lié à une corrosion filiforme due à la présence des grenailles de Fer piégées dans l'époxy lors du processus de fabrication.

D'autre part, le décollement de la bande s'est effectué de manière symétrique de chaque côté de la bande « prédécoupée ».

Ceci implique un changement dans le mode de pénétration de l'eau au sein du système. En effet, il est peu probable que l'eau ait cheminé au travers des différents polymères pour atteindre cette interface en un temps si court. Les défauts de surface modifient donc radicalement le vieillissement du matériau.

La Figure IV.22 présente un aperçu global des énergies d'adhésion des parties cohésives à 60°C obtenues en fonction des conditions de vieillissement.

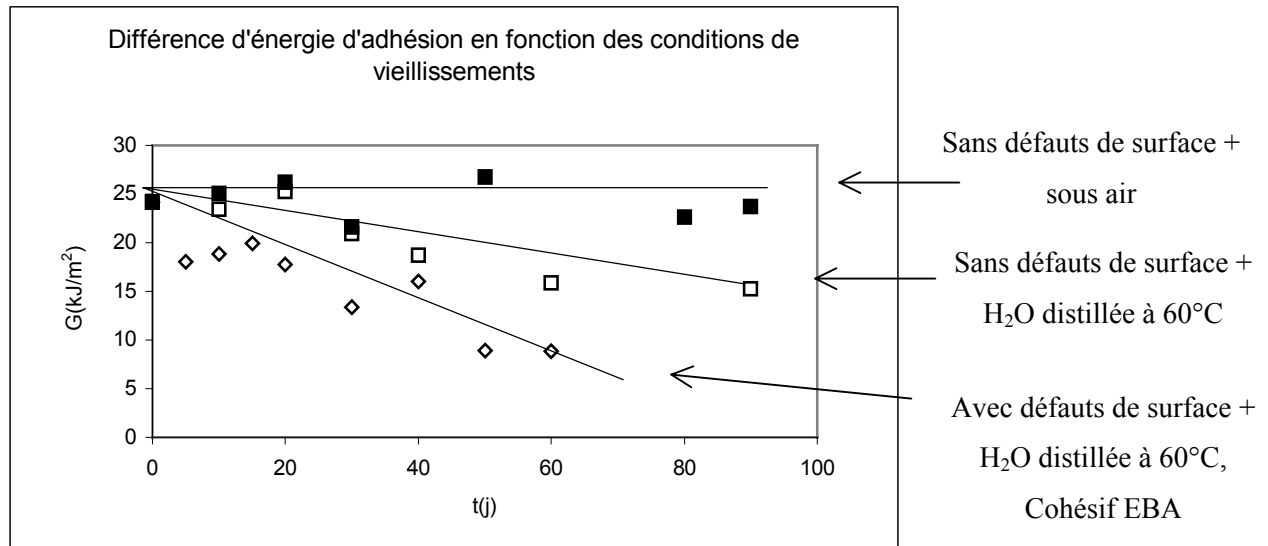


Figure IV.22 : Différence d'évolution de l'énergie d'adhésion à 60°C en fonction des conditions expérimentales de vieillissement (résultats de la partie cohésive)

Le tube de meilleure qualité a finalement été déterminé comme étant le tube 10 puisqu'il présente la meilleure reproductibilité des essais, un faciès de rupture cohésif dans l'EBA, et une haute énergie d'adhésion. Nous avons donc décidé de poursuivre l'étude sur ce tube.

Les premiers essais de vieillissement réalisés sur des échantillons « sans défauts de surface » ont montré que les paramètres température et milieu de vieillissement, considérés séparément, n'influent pas de manière significative sur le vieillissement du revêtement.

En revanche, utilisés communément, ils produisent un effet sur le décollement du revêtement. Nous avons observé un changement de faciès de rupture lors des vieillissements dans l'eau distillée à 60°C montrant le passage d'une rupture cohésive dans l'EBA à adhésive à l'interface EBA/Ep.

Cependant, l'écart entre les valeurs initiales, et celles obtenues après 90 jours reste assez faible (une dizaine de  $\text{kJ/m}^2$  seulement).

Tous ces résultats semblent recouper les analyses du Chapitre 3. Le PEHD et l'EBA, très peu perméables jouent un rôle protecteur. Sur des échantillons sains, l'eau, qui n'a d'autre solution que de pénétrer par la masse du PEHD puis de l'EBA, entre difficilement dans le matériau, ce qui réduit d'autant les dégradations. Tant que l'époxy n'est pas atteint, la cohésion du système est parfaitement assurée.

Enfin, les essais réalisés sur des échantillons comportant des « défauts de surface » ont montré une décroissance rapide de la cohésion à 60°C dans l'eau distillée, due cette fois à l'association de la température, du milieu de vieillissement mais surtout des « défauts de surface ».

Nous avons observé trois types de ruptures :

- Une rupture cohésive dans l'EBA et une rupture adhésive à l'interface EBA/Ep, identiques à celles observées pour des vieillissements « simples », en l'absence de « défauts de surface »,
- Une rupture adhésive à l'interface Ep/métal.

De plus, ces ruptures se sont produites plus rapidement dans le temps. Nous avons observé un décollement total du revêtement à cette température après seulement 64 jours de vieillissement qui prouve l'importance du défaut de surface dans la dégradation.

*Ainsi, nous en avons conclu que le paramètre « défaut de surface » était nécessaire pour créer un vieillissement significatif du revêtement, tout au moins sur les temps courts que nous étudions.*

## CHAPITRE 5

### INFLUENCE D'UN VIEILLISSEMENT HUMIDE SUR L'ADHESION DES REVETEMENTS

CHAPITRE 5 :

INFLUENCE D'UN VIEILLISSEMENT HUMIDE SUR L'ADHESION DES  
REVETEMENTS

---

<b>1</b>	<b>MODIFICATION DE LA DIFFUSION EN FONCTION DES PARAMETRES DE VIEILLISSEMENT .....</b>	<b>118</b>
<b>2</b>	<b>MODELE DE DIFFUSION A 60°C.....</b>	<b>119</b>
2.1	DIFFUSION AU TRAVERS D'UNE PLAQUE MINCE.....	119
2.1.1	Application au système tri-couche .....	119
2.1.2	Observations.....	122
2.2	DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION A « L'INTERFACE » ..	125
2.2.1	Evaluation de la méthode de calcul.....	129
2.2.2	Mise en évidence des effets de bords.....	133
2.2.3	Impact sur la diffusion des effets de bord .....	134
2.2.4	Remarques.....	135
2.3	DIFFERENCE DE CINETIQUE AUX INTERFACES.....	137
2.4	CONCENTRATIONS CRITIQUES DE DECOLLEMENT .....	139
<b>3</b>	<b>ENERGIE GLOBALE D'ADHESION ET DIFFUSION .....</b>	<b>142</b>
<b>4</b>	<b>DISCUSSION.....</b>	<b>145</b>
<b>5</b>	<b>MODELE DE DIFFUSION A 35°C.....</b>	<b>147</b>
5.1	OBSERVATIONS.....	148
5.2	VALIDITE DU MODELE DE DIFFUSION .....	150
5.3	DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION A « L'INTERFACE » ..	151
5.4	CONCENTRATIONS CRITIQUES DE DECOLLEMENT .....	156
<b>6</b>	<b>COMPARAISON DES VIEILLISSEMENTS A 35°C ET 60°C .....</b>	<b>159</b>
<b>7</b>	<b>DISCUSSION.....</b>	<b>161</b>
<b>8</b>	<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>162</b>

Le précédent chapitre nous a permis de montrer que le vieillissement des échantillons « sans défauts de surface » était très lent voir inexistant aux temps courts et sous certaines conditions expérimentales.

En revanche, les essais réalisés sur des échantillons comportant des « défauts de surface » ont montré une chute d'adhérence importante conduisant à un décollement rapide du revêtement. La présence des « défauts de surface » transforme donc radicalement l'adhérence, l'adhésion ainsi que les modes de rupture.

Nous allons tenter dans ce chapitre de décrire les phénomènes de pénétration de l'eau au sein de l'assemblage en présence de « défauts de surface ». Nous allons tout d'abord décrire ces phénomènes à 60°C, en essayant de mettre au point un modèle de diffusion applicable à ce revêtement. Par la suite, nous considérerons ces mêmes phénomènes à 35°C.

## **1 MODIFICATION DE LA DIFFUSION EN FONCTION DES PARAMETRES DE VIEILLISSEMENT**

Un vieillissement sous air en température a montré qu'à moyen terme, il ne semble pas exister de modifications notables d'énergie d'adhésion. Ceci signifie que l'impact de la diffusion d'oxygène sur les propriétés d'adhérence du revêtement, dans ce cas précis, peut être considérée comme négligeable.

Un vieillissement dans l'eau distillée à 60°C sur des échantillons « non prédécoupés » (sans défauts de surface) a montré, sur la même période de vieillissement, une baisse de l'énergie d'adhésion en fonction du temps. Ceci signifie que l'eau, couplée à la température, est susceptible d'endommager le revêtement. Dans ce cas, la diffusion ne peut normalement s'effectuer que par la masse des polymères. L'eau doit suivre le chemin imposé par l'assemblage pour franchir successivement les interfaces. Dans ce cas, le coefficient de diffusion de l'eau au sein du système est déterminé par les propriétés des polymères massiques ( $D_{PEHD}$ ,  $D_{EBA}$ ,  $D_{Ep}$ ).

Pourtant, un vieillissement dans l'eau distillée à 60°C sur des échantillons « prédécoupés » (avec défauts de surface) a montré sur une courte période de vieillissement, des dégradations rapides du revêtement puisque le décollement total s'est produit après seulement 64 jours de vieillissement.

Incontestablement, les défauts de surface accentuent le vieillissement. L'eau entre par les défauts créés artificiellement pour atteindre les interfaces de façon quasi instantanée. Ce type de diffusion, très rapide, rend la diffusion massique négligeable de par l'absorption très faible du PEHD et de l'EBA.

Il est peu probable, même si elle existe, que ce type de diffusion puisse provoquer un décollement du revêtement à si court terme. Ce cas particulier va donc privilégier une diffusion aux interfaces dont le coefficient de diffusion reste encore à déterminer.



La Figure V.1. schématise les deux types de diffusion auxquelles nous avons été confrontés dans ces essais.

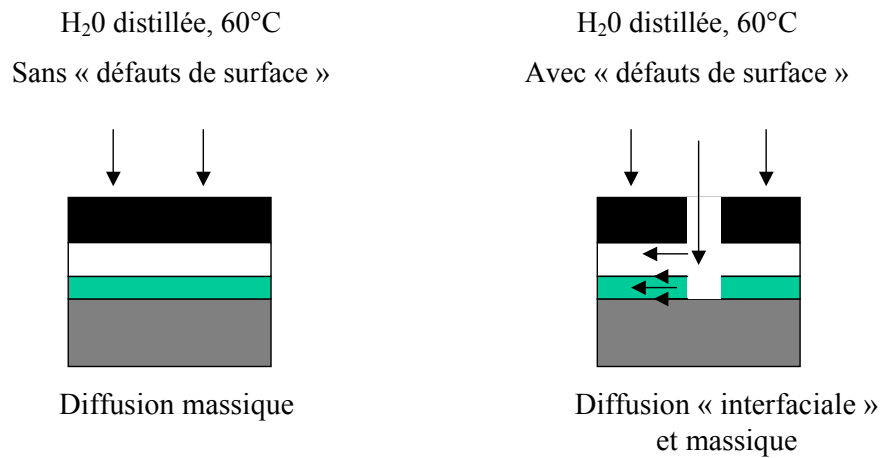


Figure V.1 : Les deux types de diffusion rencontrés

## 2 MODELE DE DIFFUSION A 60°C

Nous avons pu voir qu'une fois la dégradation amorcée sur les échantillons prédécoupés, l'interface EBA/Ep est rapidement atteinte.

Des précédents résultats (essais de gravimétrie) ont déterminé que nous étions en présence d'une diffusion fickienne, en première approximation, ce qui nous a permis de calculer les coefficients de diffusion massique de chacun des matériaux.

Ces essais de diffusion massique à long terme (vieillissements ~ 16000 heures) ont mis en évidence la faiblesse de l'époxy dans le collage, surtout à température élevée.

C'est pourquoi, dans ce contexte, nous avons essayé de comprendre plus en détail le comportement de l'époxy au sein du collage.

Cette partie va donc consister à fournir certains éléments de réponses sur les phénomènes de diffusion d'eau dans le revêtement tri-couche lorsqu'il existe un défaut de surface et plus particulièrement sur l'effet d'une diffusion aux interfaces.

### 2.1 DIFFUSION AU TRAVERS D'UNE PLAQUE MINCE

#### 2.1.1 Application au système tri-couche

Nous avons vu au Chapitre 3 que la diffusion de l'eau au travers du PEHD et de l'EBA pouvait être considérée comme négligeable par rapport à celle de l'époxy. Aussi, lorsque nous créons des défauts de surface sur l'échantillon, l'eau pénètre majoritairement par ces défauts. Les temps de vieillissement, assez courts ne permettent pas au soluté de franchir, en quantité significatives, les couches de PEHD et d'EBA

massiques, relativement imperméables. La diffusion va donc s'effectuer préférentiellement par l'époxy ce qui nous permet d'utiliser un modèle assimilé à celui d'une diffusion au travers d'une plaque mince infinie (diffusion à une dimension). En effet, même si l'échantillon présente une largeur (de bande de pelage) largement supérieure à son épaisseur (les couches polymères), la quasi imperméabilité des couches polyoléfiniques fait en sorte que la diffusion devient effectivement uni-dimensionnelle ; la largeur de bande représente l'épaisseur d'une plaque mince dans le contexte classique de ce problème de diffusion [Crank (1983)].

Considérons donc une plaque mince d'épaisseur  $2l$ , immergée dans un fluide, dont le coefficient de diffusion  $D$  est constant dans la plaque. D'après Crank, si la largeur et la longueur de la plaque sont très grandes par rapport à l'épaisseur  $2l$ , les effets de bord peuvent être considérés comme négligeables [Crank (1983)].

Le problème de diffusion dans ce cas (diffusion à une dimension) se résume à déterminer la concentration de fluide  $C(x,t)$  à une profondeur  $x$  de la plaque,  $-l < x < +l$ , au temps  $t$ .

Si l'on suppose que la concentration initiale du fluide dans la plaque est nulle et que la surface est conservée à concentration constante  $C_1$  au contact du fluide, alors une solution de l'équation de Fick conduit à l'expression (5.1).

$$\frac{C(x,t)}{C_1} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left[-D \frac{(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right] \cos\left[(2n+1)\pi \frac{x}{2l}\right] \quad (5.1)$$

Où             $D$  = coefficient de diffusion  
                   $x$  = distance à partir du plan central de la plaque  
                   $t$  = temps d'immersion dans le fluide  
                   $l$  = demi épaisseur de plaque

Bien qu'il soit impossible, avec les moyens mis en œuvre dans le cadre de cette étude, d'observer de façon directe l'avancée du front de diffusion d'eau, nous pouvons mettre en évidence des phénomènes de dégradation liés à cette diffusion dans le matériau, retranscrits par l'existence d'une rupture cohésive dans l'EBA et adhésive aux interfaces EBA/Ep (ou Ep/métal présentée dans la suite du manuscrit).

L'observation des faciès de rupture des échantillons prédécoupés simulant un « défaut de surface », vieillis à 60°C dans l'eau distillée, nous a permis d'accéder à des informations concernant cette diffusion et de connaître plus précisément l'évolution de la dégradation en fonction du temps de vieillissement.

Nous avons observé l'entrée progressive de l'eau par les « défauts » créés lors de la découpe des bandes polymères.

La Figure V.2 présente cette évolution des dégradations au cours du temps pour des échantillons « prédécoupés », vieillis dans l'eau distillée à 60°C.

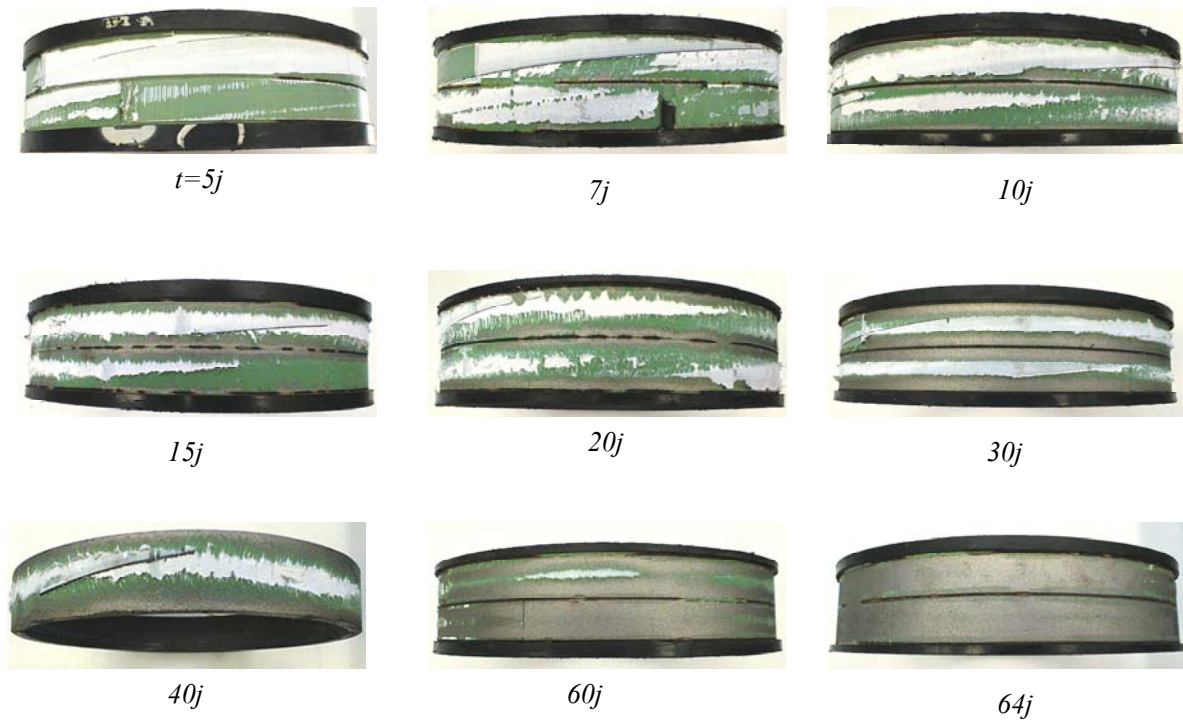


Figure V.2 : Evolution des faciès de rupture après pelage (côté viroles)

La Figure V.3 montre un agrandissement des zones pelées.

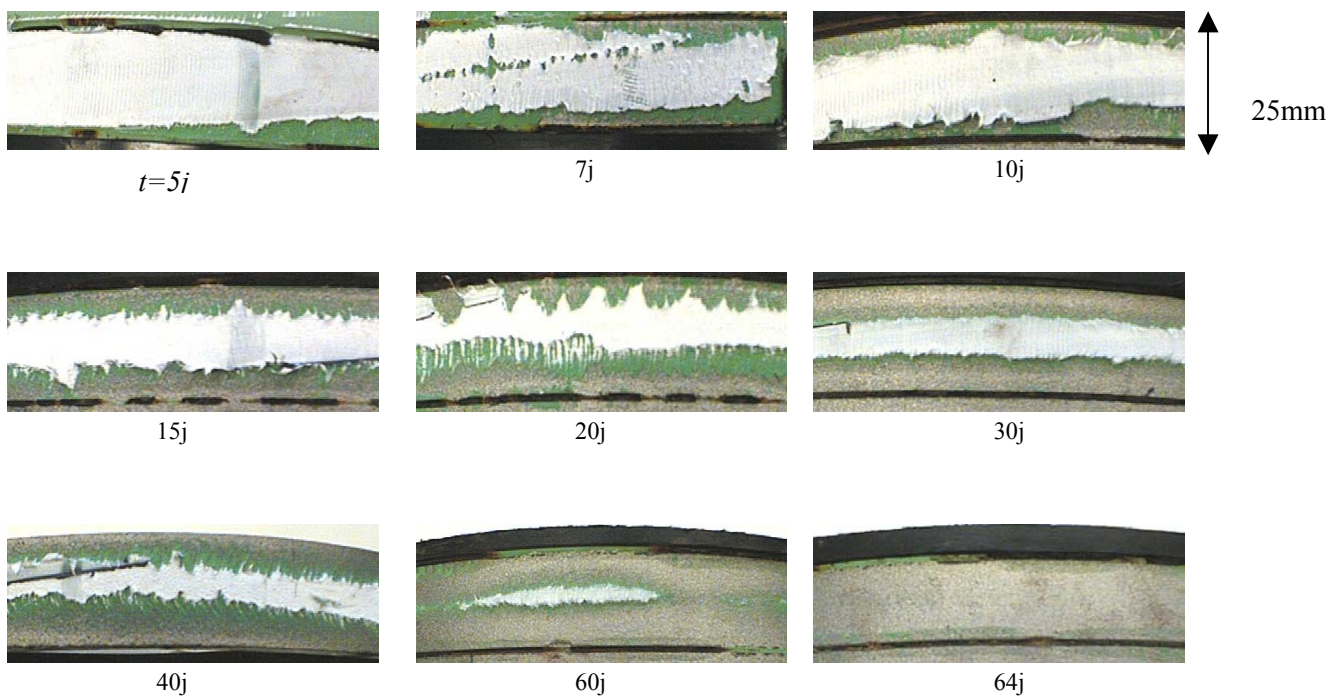


Figure V.3 : Evolution du faciès de rupture

Toujours dans le souci de déterminer si les résultats que nous obtenons répondent au modèle de diffusion précédemment identifiés sur les échantillons massiques (films libres), nous avons tout d'abord étudié ces parties cohésives et adhésives plus en détails.

### 2.1.2 Observations

Une observation plus fine des échantillons présentés Figure V.3, révèle une diminution progressive au cours du temps des parties cohésives et adhésives. Nous allons regarder la chronologie du décollement en détaillant les étapes essentielles du processus.

- A 5 jours de vieillissement, le faciès de rupture signale une bande blanche caractéristique de l'EBA, qui occupe toute la largeur du ruban découpé (25 mm), exception faite d'un effet de bord proche des lignes de découpe (phénomène discuté par la suite). Ni l'époxy, ni le métal n'apparaissent sur la partie présentée.

- A 7 jours de vieillissement, l'EBA ne couvre plus toute la largeur de la bande. La partie rupture cohésive dans l'EBA s'est réduite mais reste cependant majoritaire même si elle laisse cette fois apparaître l'époxy.

D'autre part, nous pouvons observer des irrégularités propres au mode de dépôt des polymères, déjà signalées au Chapitre 4. Même après vieillissement, les défauts restent perceptibles (surépaisseur de PEHD, manques ponctuels d'EBA). Ainsi que de faibles parties métalliques sur les bords de l'échantillon.

- A 10 jours de vieillissement, le processus de décollement s'accroît à nouveau. La taille du ruban d'EBA continue de décroître lentement. On distingue parfaitement bien l'époxy sous l'EBA, et le métal sur les bords de l'échantillon. Un autre point important est la décroissance symétrique de chaque côté de l'échantillon qui implique une absorption homogène de chaque côté de la virole. Ce processus se poursuit de manière identique jusqu'à environ 30 jours de vieillissement

- Vers 30 jours de vieillissement, il est possible d'observer un changement notable dans les faciès de rupture. La bande d'EBA s'est considérablement amincie et il n'est plus possible de discerner clairement la couche d'époxy, presque totalement masquée par l'EBA. Dans ce cas, le pourcentage d'EBA observé est équivalent en proportion à celui du métal mis à nu. Ce phénomène se poursuit jusqu'à 60 jours de vieillissement.

- A 60 jours de vieillissement, l'eau a largement pénétré le système polymère, plus spécifiquement l'époxy, et le faciès de rupture ne laisse plus paraître qu'une infime partie cohésive. Il reste sur l'échantillon une fine bande d'époxy de faible largeur, minoritaire devant la proportion de métal mis à nu. A cette phase de décollement, nous sommes proches du décollement total du système polymère entier.

• A 64 jours de vieillissement, le décollement du revêtement tri-couche est total. Le faciès de rupture est complètement métallique, du moins à l'œil nu.

L'eau, associée à la température, a créé un décollement symétrique (*en moyenne*) de chaque côté de la bande. La rupture purement cohésive dans l'EBA qui aurait lieu sans vieillissement, est suivie d'une rupture adhésive, d'abord à l'interface EBA/Ep puis Ep/métal. Après un certain temps de vieillissement, la proportion de rupture cohésive est devenue minoritaire face à la proportion de rupture adhésive à l'interface Ep/métal.

Le Tableau V.1 regroupe les valeurs moyennées des largeurs de bandes cohésives et adhésives, mesurées sur les échantillons présentés sur les Figures V.2 et V.3.

Il s'agit de valeurs moyennées sur l'ensemble des mesures qui ont été réalisées tous les centimètres sur les parties purement cohésives et adhésives des échantillons (hors défauts de surface).

Temps de vieillissement (j)	Largeur d'EBA (mm)	Largeur d'époxy (mm)	Largeur de métal (mm)
2	24,1 (1)	0,6 (2,3)	-
5	15,7 (1,8)	6,7 (1,4)	2,3 (1,6)
7	19,2 (2,3)	1,8 (2)	3,8 (1,5)
10	17,6 (1,7)	2,7 (1,6)	4,5 (1,9)
15	15,7 (1,5)	2,8 (2,1)	6,2 (2)
20	13,8 (2,1)	4,9 (2,6)	6,1 (1,8)
30	9,1 (1,2)	3,9 (2,3)	11,8 (0,5)
40	7,1 (1,8)	5,3 (2,1)	12,4 (0,4)
50	4,4 (1,3)	4,3 (2)	20,5 (0,3)
60	2,8 (1,4)	2,8 (1,5)	19,2 (0,2)
64	-	-	25 (0,3)

*Tableau V.1 : Largeurs des bandes d'EBA et d'époxy en fonction du vieillissement (côté virole)  
(écarts types entre parenthèses)*

Nous pouvons supposer que la décroissance de la largeur de bande de rupture cohésive dans l'EBA et la fraction d'interface EBA/Ep mises à nu sont directement reliées à la cinétique de diffusion de l'eau.

Plus le temps de vieillissement augmente, plus la diffusion d'eau est importante, et plus la partie cohésive s'amenuise. En effet, comme cela est schématisé sur la figure V.4, pour une valeur de  $x/l$  donnée, la concentration s'approche asymptotiquement à la saturation avec le temps : plus faible est cette valeur  $x/l$ , plus rapide est cette saturation. Il est donc possible de rapprocher ces résultats de ceux présentant l'évolution du profil de concentration du modèle de Crank.

La Figure V.4 présente la base d'un rapprochement possible entre cette théorie et les résultats des essais de pelage du matériau tri-couche.

L'ensemble des valeurs présentées sur le graphe de cette figure, à l'origine tabulées par Carslaw et Jaeger [Crank (1983)], permet de déterminer la distribution de concentration relative d'eau à partir du bord d'un joint, en fonction d'un temps  $t$  donné, ou plus exactement en fonction d'une variable réduite  $Dt/l^2$ .

Un rapprochement avec notre système tri-couche permet de voir, qu'à l'origine, l'eau qui n'a pas encore pénétré le joint s'infiltre peu à peu suivant un mode de progression prédit par ce modèle, pour finalement atteindre la saturation, traduite par un décollement total du revêtement à l'interface  $E_p$ /métal.

Cette diffusion, même si elle n'est pas observable de façon directe, donne lieu à la rupture des liaisons interfaciales et réduit la zone de rupture cohésive dans l'EBA.

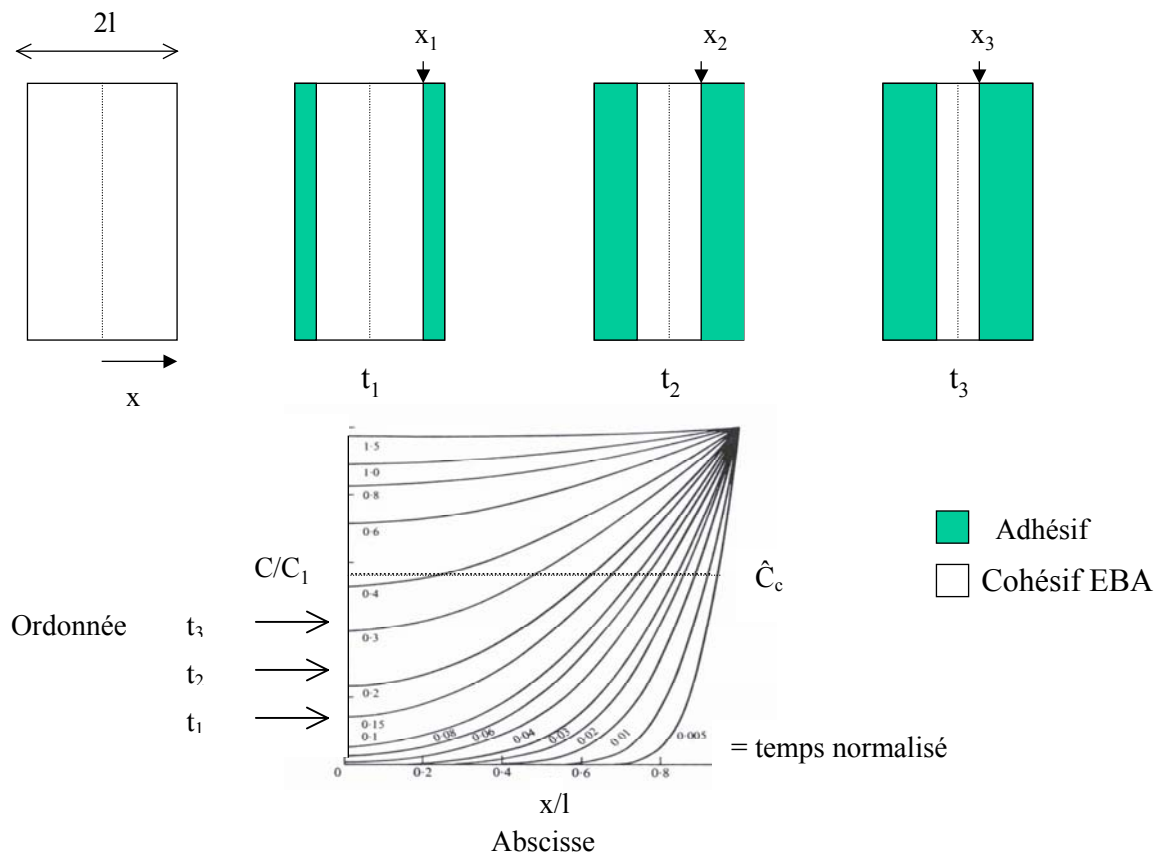


Figure V.4 : Schéma de l'hypothèse de transition rupture EBA (cohésive) à rupture EBA/Ep (adhésive)

Chaque courbe du graphique correspond à un temps d'exposition  $t$ , normalisé. La ligne horizontale ( $C/C_1 = \hat{C}_c$ ) représente une concentration critique relative (arbitraire sur le graphique), et les temps  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  montrent la progression de  $\hat{C}_c$  en fonction de  $x/l$ , correspondant à la transition de type de rupture. La position de  $\hat{C}_c$  pour chaque courbe est montrée schématiquement ci-dessus.

La physique de base du modèle développé ci-dessous est la suivante :

Nous faisons l'hypothèse qu'il est nécessaire qu'une *concentration relative critique* de l'eau, dissoute dans l'époxy, soit atteinte pour que l'interface EBA/Ep devienne moins résistante que la cohésion de l'EBA. En dessous du seuil, l'adhésion EBA/Ep est plus forte que la cohésion et la rupture laisse de l'EBA des deux côtés de la séparation.

Au dessus du seuil, la présence marquée d'eau affaiblit les liaisons interfaciales EBA/Ep et laisse la rupture suivre cette interface. D'une façon semblable, à une concentration relative plus élevée, c'est l'interface Ep/métal qui devient suffisamment affaiblie pour constituer le point faible du système.

## 2.2 DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION A « L'INTERFACE »

Comme cette cinétique de diffusion semble, a priori, se rapprocher d'une cinétique connue, nous avons étudié de façon plus précise l'évolution des largeurs de bandes cohésives en fonction du temps de vieillissement (Figure V.5).

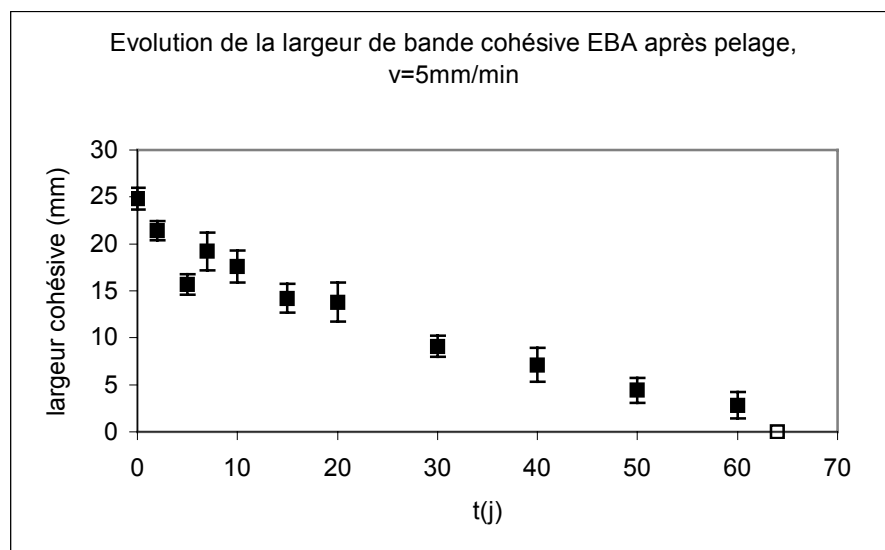


Figure V.5: Evolution de la largeur de bande centrale cohésive après vieillissement

L'eau entre par le « défaut » créé, puis s'infiltré par diffusion, majoritairement à l'interface EBA/Ep. La dégradation subséquente de l'époxy provoque un décollement progressif qui sépare l'EBA de l'époxy. De ce fait, la partie cohésive d'EBA diminue avec la progression du décollement à l'interface EBA/Ep.

Nous supposons dans un premier temps qu'il n'existe qu'un type de dégradation aux interfaces.

Avant de débuter notre analyse, nous allons définir un certain nombre de paramètres en simplifiant la relation de Crank (Tableau V.2).

Paramètres de l'étude	Définitions	Paramètres de Crank
L	Largeur totale de bande pelée	2l
y	Somme des largeurs des deux côtés de la bande pelée correspondant à la rupture EBA/Ep normalisée par la largeur L	$(1 - \frac{x}{l})$
D	Coefficient de diffusion	D
t	Temps de vieillissement (exposition au fluide)	t
$\hat{C}$	Concentration relative d'eau (concentration/concentration à saturation)	-
$\hat{C}_c$	Concentration relative critique correspondant à la transition rupture cohésive/rupture adhésive	-
n	Indice de sommation	n
indice exp	valeur expérimentale	-

Tableau V.2 : Définition des paramètres de l'étude associés aux paramètres de Crank

La Figure V.6 illustre ce changement de paramètres.

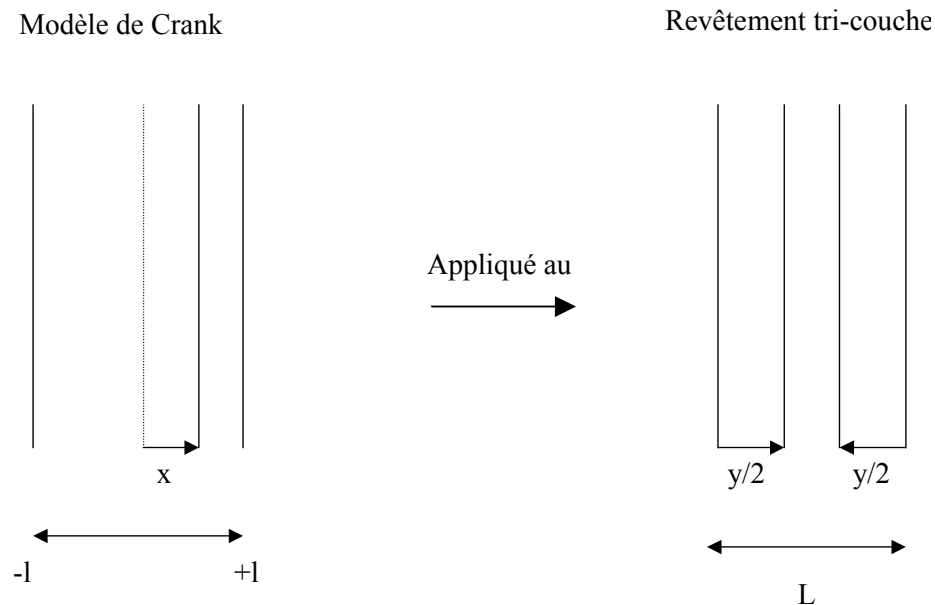


Figure V.6 : Nomenclature décrivant l'avancée de la transition de type de rupture



La Figure V.7 montre l'évolution de l'endroit de la transition observée expérimentalement ( $y_{exp}$ ) sur nos échantillons, en fonction du vieillissement.

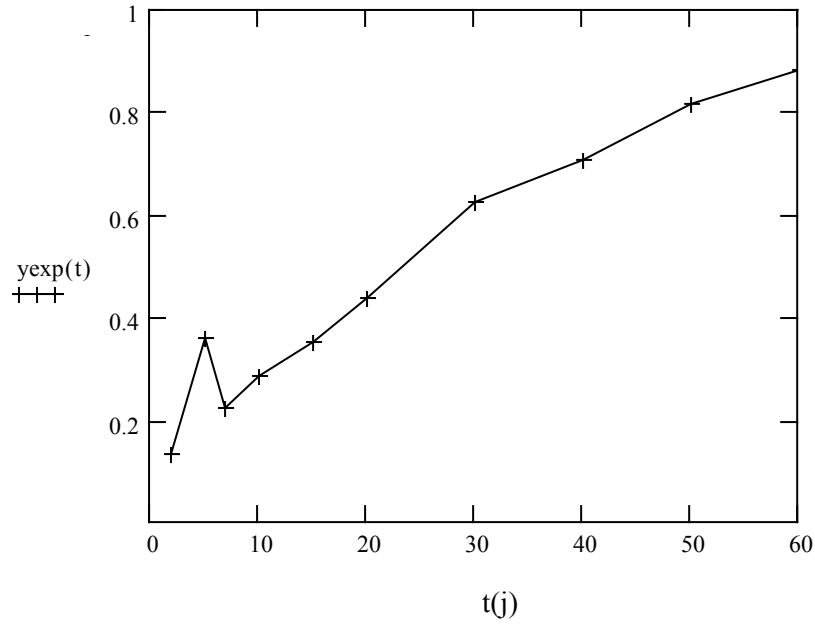


Figure V.7 : Evolution de la largeur de bande adhésive en fonction du temps de vieillissement

Nous avons vu que la pénétration de l'eau dans le matériau provoque un affaiblissement interfacial EBA/Ep. Nous cherchons à évaluer le coefficient de diffusion de l'eau dans le cadre du modèle précédent. Si nous supposons que la diffusion suit une loi de Fick, il n'existe qu'un seul coefficient de diffusion  $D$ , constant que nous souhaitons calculer.

En définissant  $K_i = (1 - C) \cdot \frac{\pi}{4}$ , et en utilisant nos définitions ci-dessus, l'équation (5.1) s'écrit :

$$K_i(t, y, D) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left[-D(2n+1)^2 \frac{\pi^2}{L^2} t\right] \cos\left[(2n+1)\pi \frac{(1-y)}{2}\right] \quad (5.2)$$

Il faut rappeler que l'équation (5.2) est valable pour notre système polymère/interfaces exposés à l'eau *uniquement* par les côtés (époxy au contact du liquide), puisque la diffusion du milieu par la face métal est nulle et qu'à travers le PEHD elle est très faible, voire inexistante. Le problème se simplifie donc au cas unidimensionnel.

Dans cette équation,  $K_i$  dépend de  $t$ ,  $y$ , et  $D$  définis ci-dessus. Or, par hypothèse, la transition de rupture cohésive dans l'EBA à adhésive à l'interface EBA/Ep correspond à l'absorption d'une concentration relative critique de l'eau,  $\hat{C}_c$ , dans la proximité du film d'époxy, supposé constante. Par conséquent, si la diffusion est fickienne,  $K_i$  devrait être *constant*, quelles que soient les valeurs de la paire expérimentale ( $y_i, t_i$ ). Par contre,  $D$  est inconnu.

La procédure de détermination de D est la suivante :

Nous choisissons une valeur de D (arbitrairement guidée par la valeur obtenue dans la partie diffusion massique) puis, nous calculons  $K_i$  pour chaque paire de valeurs ( $y_{iexp}, t$ ) avec  $t_1=2j, t_2=5j \dots$  etc.

Notons que la paire  $y_{exp}=0, t=0$  est exclue du calcul car elle présente une interprétation mathématique illégitime de l'équation (5.2).

La Figure V.8 montre  $K_i$  en fonction de  $i$  pour une variété de valeurs raisonnables de D.

Dans le contexte du modèle, la valeur la plus proche de la valeur réelle sera celle pour laquelle le résultat générera une droite horizontale ( $K_i$  constant)

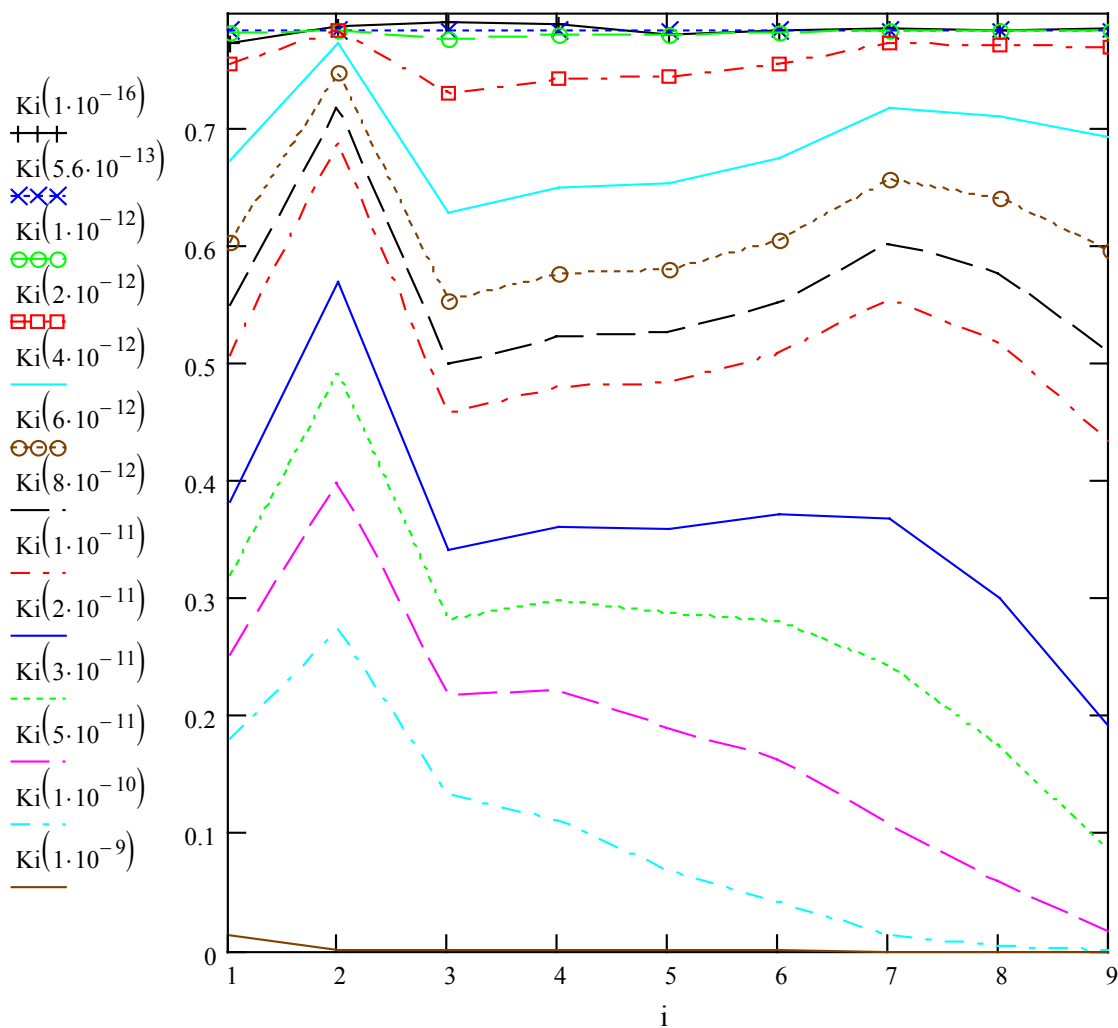


Figure V.8 :Estimation du coefficient de diffusion optimal.  
Entre parenthèses après  $K_i$ , la valeur de D correspondant (en  $m^2/s$ )

L'estimation de  $K_i$  se fait à partir de  $D$ , en fonction de l'indice  $i$  de la paire des valeurs ( $y_{iexp}$ ,  $t_i$ ) pour différentes valeurs (imposées) de  $D$  entre  $10^{-16}$  et  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s.

De manière générale, suivant la gamme de coefficients de diffusion choisie, il est possible d'observer trois domaines distincts :

- Pour de faibles coefficients de diffusion ( $D < 2.10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s), nous observons une « saturation » de l'équation (5.2). L'ensemble des points est aligné et les courbes se superposent. De façon mathématique, le terme cosinus contenu dans la somme impose le résultat et tend vers une valeur  $\pi/4$  proche de celle obtenue sur le graphique ( $\sim 0,8$ ).

- Pour les plus grands coefficients de diffusion ( $D > 1.10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s), il existe là aussi un domaine de « saturation ». A l'inverse, le résultat cette fois proche de zéro est dominé par le terme exponentiel.

- Un troisième domaine regroupe les résultats compris entre ces deux "coefficients de diffusion limites" ( $2.10^{-12} < D < 1.10^{-10}$ ). Nous allons par conséquent déterminer le coefficient de diffusion optimal dans cette gamme.

### 2.2.1 Evaluation de la méthode de calcul

D'ores et déjà, nous savons que le coefficient de diffusion massique ne correspond pas au coefficient de diffusion que nous cherchons. En effet, le coefficient massique de l'époxy  $D_{Ep} \sim 5.6.10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s se trouverait, d'après nos calculs, dans un domaine de saturation. Il est peu probable qu'il réponde aux critères que nous cherchons.

D'autre part, il existe une certaine dispersion entre points expérimentaux. Nous sommes très loin de la droite parfaite à laquelle il est possible de s'attendre par ce type de calcul.

Cependant, les résultats permettent de donner une fourchette dans laquelle se trouve le coefficient optimal comprise entre  $8.10^{-12} < D < 2.10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s.

Nous avons donc affiné les résultats en utilisant deux méthodes de calculs complémentaires.

- Un premier calcul de régression linéaire ( $K_i$  en fonction de  $t$ ) effectué sur chaque coefficient de diffusion simulé.

- Un second calcul d'écarts-types tenant compte de la dispersion des points expérimentaux et minimisant l'erreur autour des points.

Ainsi, pour chaque coefficient de diffusion  $D$ , estimé par la fonction  $K_i(t, y, D)$ , nous avons évalué les valeurs du coefficient de régression linéaire  $R^2$  et des écarts-types Sigma.

La Figure V.9 présente les résultats obtenus sur l'évolution des coefficients  $R^2$  et Sigma en fonction du coefficient de diffusion  $D$  choisi.

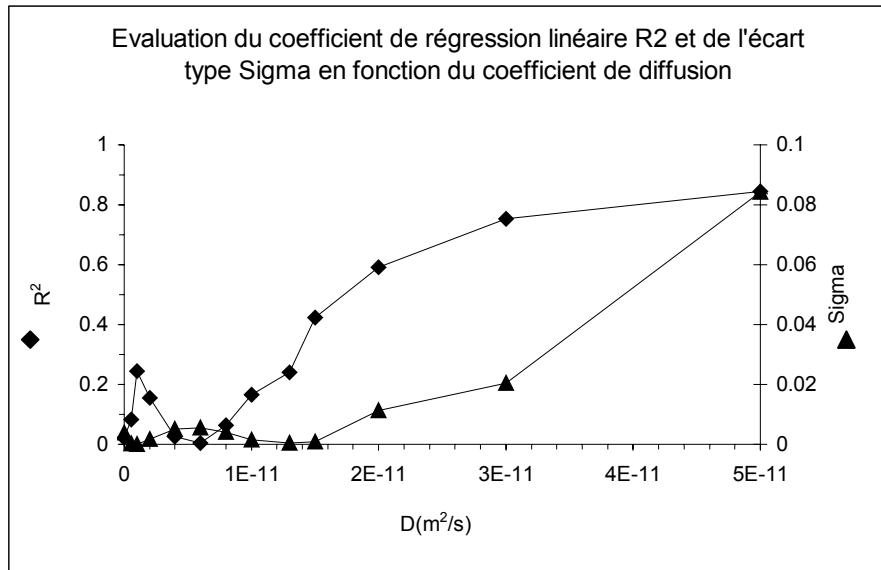


Figure V.9 : Evolution de  $R^2$  et Sigma en fonction de  $D$

- Les symboles « losange » représentent les points associés à  $R^2$  (régression linéaire)
- Les symboles « triangle » représentent les points associés à Sigma (écart-types)

Nous pouvons constater que chacune des deux courbes passe par un minimum qui doit représenter la meilleure valeur supposée de  $D$  pour chaque méthode.

Bien que les deux courbes soient quelque peu décalées, elles adoptent des profils semblables et donnent des minima assez proches :

$D \sim 6 \cdot 10^{-12} m^2/s$  par coefficient de régression linéaire

$D \sim 1,3 \cdot 10^{-11} m^2/s$  par écarts-types

Le calcul de l'écart-type qui s'efforce de tenir compte de la dispersion autour des points est certainement la méthode la plus fiable. Cependant, nous retrouvons dans les deux cas des coefficients de diffusion appartenant à la gamme  $6 \cdot 10^{-12} < D < 2 \cdot 10^{-11} m^2/s$  prévus après calculs.

La Figure V.10 présente les résultats affinés de  $K_i(D)$  en fonction des couples expérimentaux  $(t, y_{exp})$  pour les coefficients de diffusion dans la gamme la plus probable.

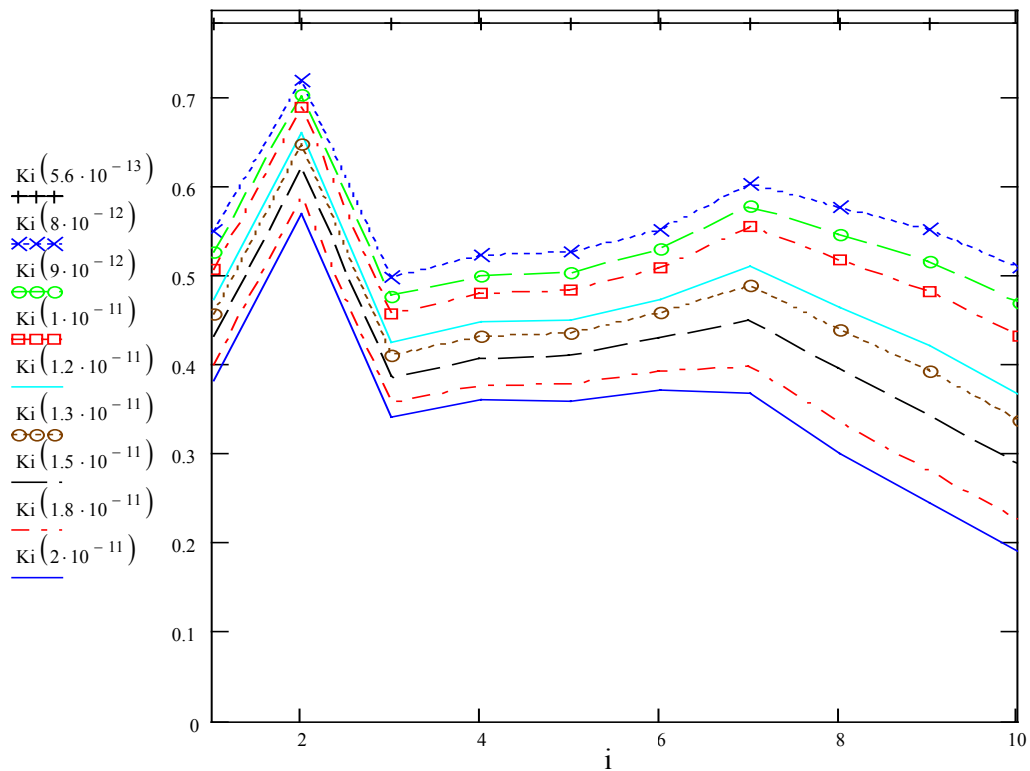


Figure V.10 : Détermination du coefficient de diffusion optimum.  
Entre parenthèses après  $K_i$ , la valeur de  $D$  correspondant (en  $m^2/s$ )

Tous ces graphiques ont la même allure, plus ou moins accentuée. Le coefficient de diffusion donnant les valeurs les plus stables semble se rapprocher de celui pour lequel  $D \sim 1,3 \cdot 10^{-11} m^2/s$ . Néanmoins, étant données les dispersions expérimentales observées, nous avons choisi de simplifier les calculs en choisissant un coefficient de diffusion  $D = 1,5 \cdot 10^{-11} m^2/s$ . En principe, nous pourrions raffiner le calcul de la valeur de  $D$ , mais ceci n'est pas justifié compte tenu du degré de précision obtenu.

Néanmoins, il existe une forte dispersion entre ces valeurs expérimentales. Nous pouvons constater que le point obtenu à 5 jours de vieillissement ( $i=2$ ) modifie considérablement les résultats.

Ce résultat particulier nous oblige à nous intéresser de plus près aux valeurs des largeurs de bandes obtenues après pelage pour un temps de vieillissement donné sur chaque échantillon (A, B, C, et E) et non sur une moyenne.

La Figure V.11 présente la fonction  $K_i(D)$  pour le coefficient de diffusion calculé  $D = 1,5 \cdot 10^{-11} m^2/s$ , pour chacun des échantillons testés en fonction du temps de vieillissement.

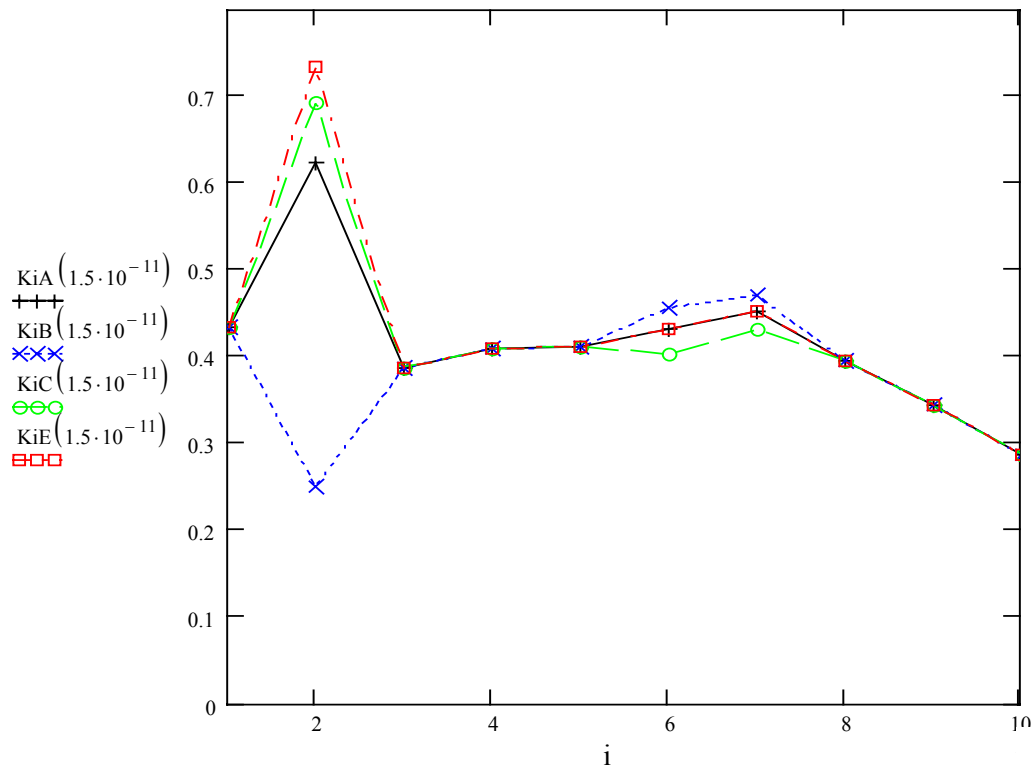


Figure V.11 : Evolution de  $K_i (D)$  en fonction du vieillissement pour tous les échantillons  
 Entre parenthèses après  $K_i$ , la valeur de  $D$  correspondant (en  $m^2/s$ )

Hormis à 5 jours de vieillissement ( $i=2$ ), où les résultats sont très différents les uns des autres, nous pouvons constater que les écarts entre échantillons pour un même temps de vieillissement sont relativement faibles. Il paraît raisonnable, dans ce contexte, de moyenner les valeurs obtenues sur chaque temps de vieillissement.

En revanche, ces valeurs obtenues à 5 jours de vieillissement posent un réel problème. S'agit-il d'un phénomène de dispersion lié à la fabrication parfois défectueuse du matériau, ou s'agit-il d'un tout autre problème? Nous avons constaté qu'à ce temps de vieillissement aucune des valeurs obtenues n'était identique. Or, les défauts de fabrication sont, en général, ponctuels.

Les mesures réalisées sur les échantillons se font exclusivement sur les parties de rupture entièrement cohésive ou entièrement adhésive, afin de limiter au mieux les erreurs.

Il est donc peu probable que cette dispersion soit uniquement liée aux défauts de fabrication.

Une seconde hypothèse serait que cette fluctuation importante soit liée à l'influence des effets de bord.

### 2.2.2 Mise en évidence des effets de bords

Nous avons vu au Chapitre 2 que la découpe des échantillons en bande de 25 mm se réalise grâce à un outil à tronçonner d'environ 1,6 mm de large. Lorsqu'il pénètre dans le matériau, il est possible, et même probable, qu'il crée des modifications locales propres à chaque couche de polymères (échauffement, pression, arrachement, amorce de fissures), qui soient susceptibles de modifier ses propriétés intrinsèques et donc la diffusion.

La Figure V.12 présente un schéma plausible de la modification locale de structure du polymère.

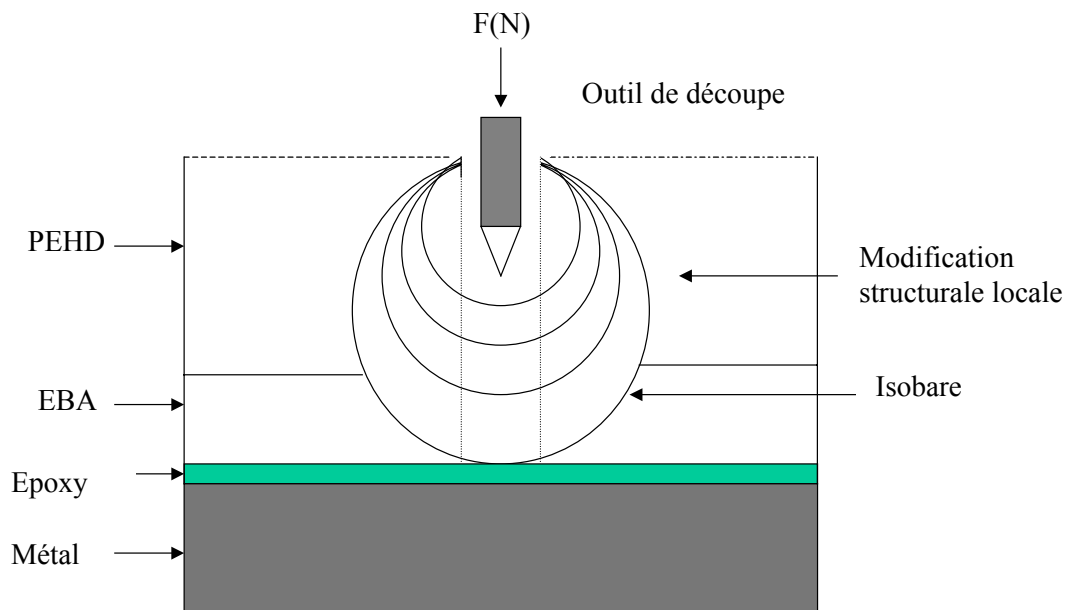


Figure V.12 : Modification structurale due aux effets de bord

Johnson (1985) a étudié le problème de contact d'une surface par un poinçon, ou une lame, en modélisant le phénomène à l'aide d'un système de coordonnées polaires [Timoshenko, Goodier (1961), Johnson (1985)]. L'application d'une force  $F$  à la surface du polymère crée un champ de force local qui peut modifier la structure de ce dernier (voir les isobares de la Figure V.12 : la contrainte est d'autant plus élevée que l'isobare est de faible diamètre, et donc, proche de la zone d'application de la force  $F$ ).

Dans notre cas, une estimation du rayon d'action de la perturbation exercée par l'outil lorsqu'il s'enfonce dans le polymère est d'environ 1,5 mm, ce qui correspond en ordre de grandeur à la largeur de l'outil utilisé pour la découpe des bandes. Ces résultats montrent qu'il est possible que la découpe des bandes modifie les premiers millimètres et donc la diffusion sur les premiers jours de vieillissement.

Pour cette raison, nous avons estimé un nouveau coefficient de diffusion sans tenir compte des premiers points expérimentaux qui donnent une grande incertitude sur les premiers jours de vieillissement (2 et 5 jours).

### 2.2.3 Impact sur la diffusion des effets de bord

Nous avons réalisé les mêmes calculs sur des temps de vieillissement compris cette fois-ci entre 7 et 60 jours, et regardé la différence entre les coefficients de diffusion.

La Figure V.13 présente les résultats de ce calcul donnant les valeurs de  $K_i$  ( $D$ ) en fonction des couples expérimentaux ( $t$ ,  $y_{\text{exp}}$ ).

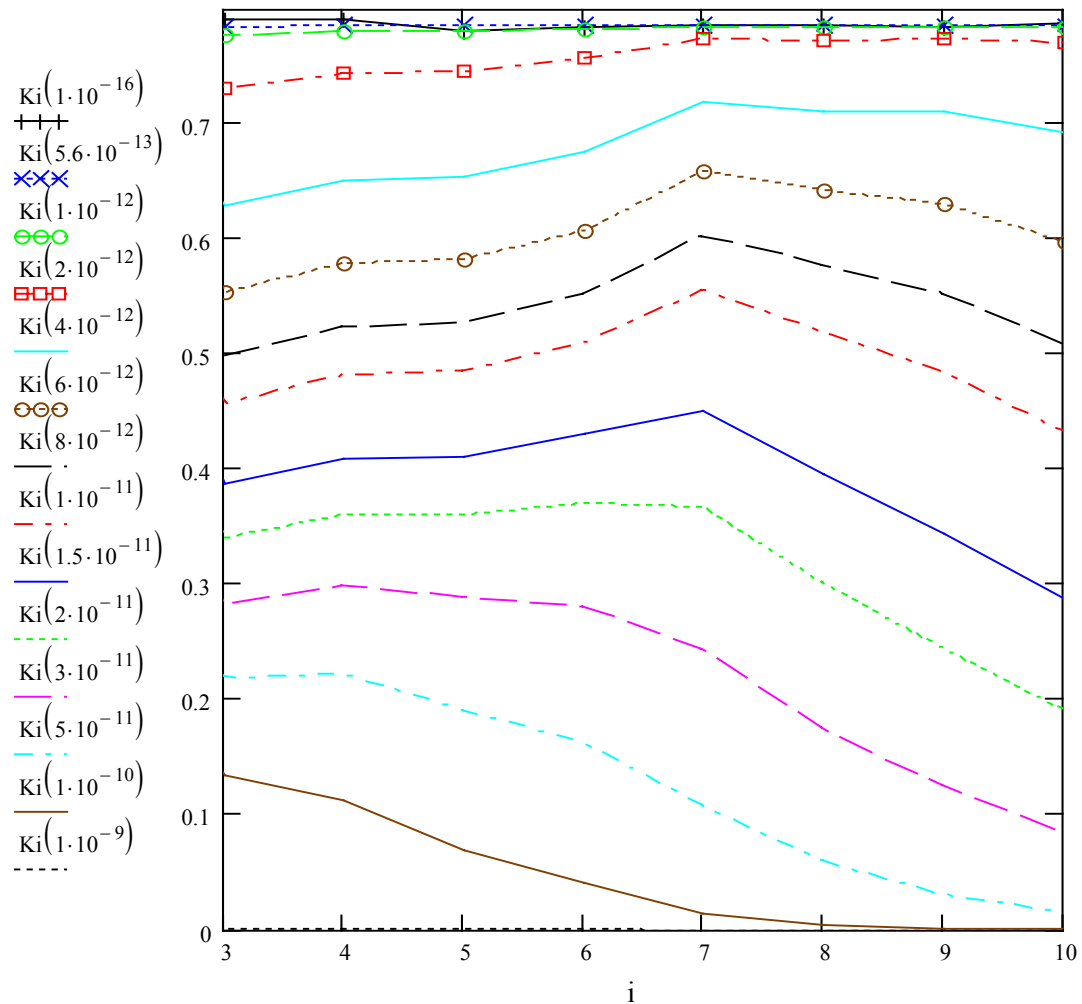


Figure V.13 : Estimation du coefficient de diffusion sans effets de bord.

Entre parenthèses après  $K_i$ , la valeur de  $D$  correspondant (en  $\text{m}^2/\text{s}$ )

En dehors des phénomènes de « saturation » mathématique toujours observables aux faibles et forts coefficients de diffusion, les coefficients de diffusion potentiellement valables restent identiques à ceux incluant tous les points expérimentaux :  $6 \cdot 10^{-12} < D < 2 \cdot 10^{-11}$   $\text{m}^2/\text{s}$ .

Néanmoins, dans ces conditions, les courbes présentent moins de dispersion.

De la même façon, nous avons calculé les coefficients de régression linéaire  $R^2$  et les écarts-types Sigma pour chaque coefficient de diffusion.



La Figure V.14 présente les résultats obtenus.

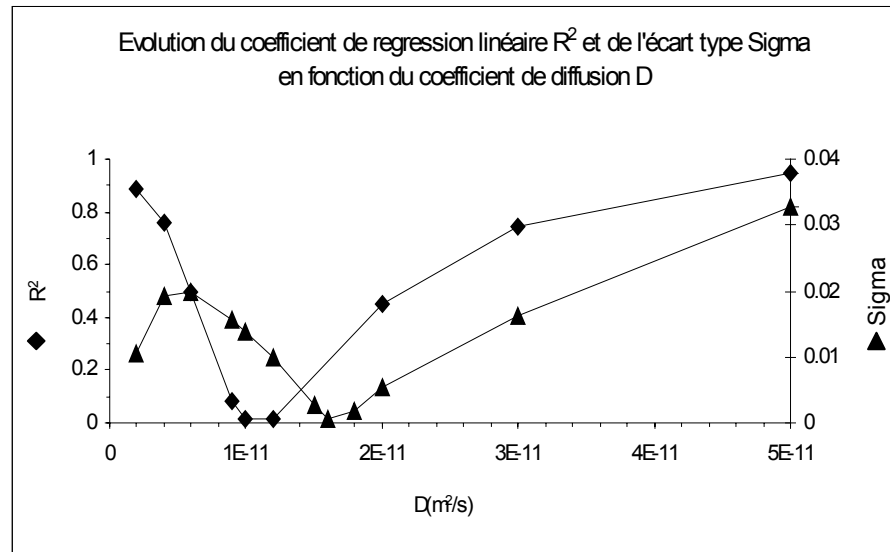


Figure V.14 : Evolution de  $R^2$  et Sigma en fonction du coefficient de diffusion en éliminant les effets de bord

- Les symboles « losange » représentent les points associés à  $R^2$  (régression linéaire)
- Les symboles « triangle » représentent les points associés à Sigma (écarts-types)

Tout comme dans le précédent calcul de ce type, nous observons un comportement semblable dans l'évolution des courbes de  $R^2$  et Sigma en fonction du coefficient de diffusion D. Toutes deux passent par un minimum supposé représenter le coefficient D le mieux adapté. Toujours quelque peu décalées, elles donnent cette fois des minima extrêmement proches :

$D \sim 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  par coefficient de régression linéaire

$D \sim 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  par écarts-types

#### 2.2.4 Remarques

Les résultats tenant compte de tous les temps de vieillissement et ceux excluant les premiers points expérimentaux pour cause d'effet de bord sont finalement très proches. Vue la précision du calcul, le coefficient de diffusion optimum peut être estimé à  $D \sim 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , valeur bien plus importante que celle obtenue pour le coefficient de diffusion massique de l'époxy  $D_{Ep} = 5,6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Nous avons essayé de vérifier ces résultats en regardant d'une part, la progression de la transition de type de rupture cohésive dans l'EBA à adhésive à l'interface EBA/Ep, et d'autre part, en comparant notre calcul ci-dessus aux valeurs expérimentales.

Pour compléter les résultats, nous avons ajouté des valeurs calculées correspondant à l'hypothèse selon laquelle  $D_{Ep} = 5,6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ , c'est à dire la valeur obtenue par les expériences de diffusion massique.

La Figure V.15 présente ces résultats.

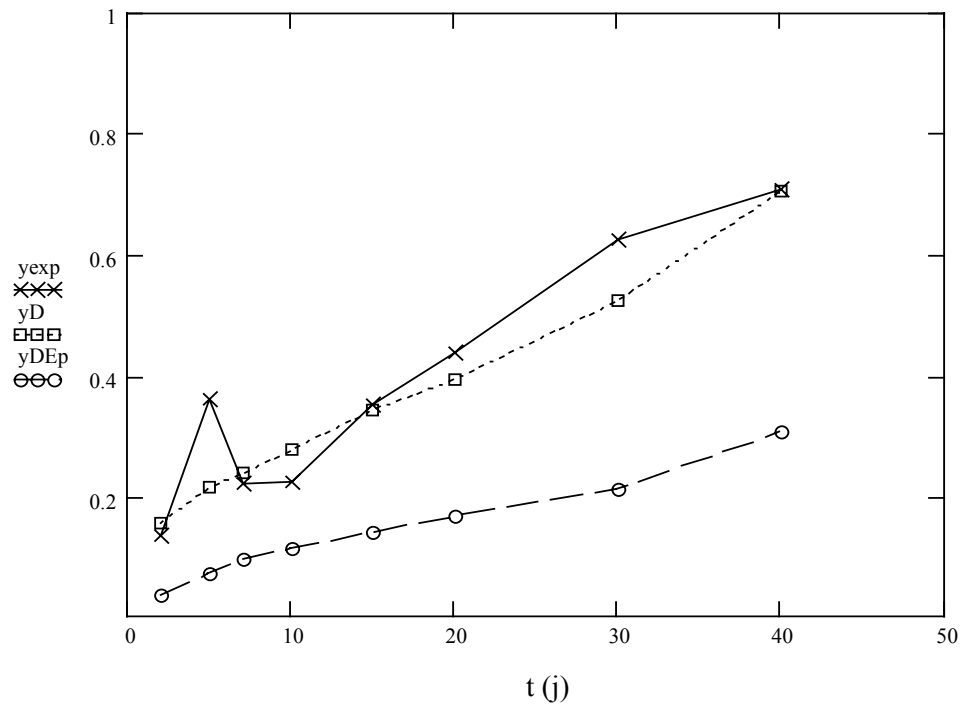


Figure V.15 : Progression de la transition de rupture cohésive EBA à adhésive à l'interface EBA/Ep en fonction du temps

- X Valeurs expérimentales
- Calcul d'après l'équation (5.2) avec  $D = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ,
- Calcul en admettant que  $D_{Ep} = 5,6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  (diffusion massique)

Malgré un degré d'incertitude concernant la valeur de  $D$ , nous pouvons raisonnablement dire qu'il se trouve dans la gamme comprise entre  $1 \text{ à } 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . Incontestablement, la valeur de  $D_{Ep}$  est beaucoup trop faible pour expliquer le comportement de la couche époxy sur les viroles revêtues.

Sous l'action de l'eau et de la température, lorsqu'il existe des « défauts de surface », la pénétration d'eau au sein de la sous couche d'époxy semble beaucoup plus rapide que s'il s'agissait d'une pénétration d'eau volumique dans une couche d'époxy massique.

### 2.3 DIFFERENCE DE CINETIQUE AUX INTERFACES

Un autre point important de cette partie de l'étude a été de comprendre ce qui provoquait la décroissance des parties cohésives dans l'EBA et adhésives à l'interface EBA/Ep observées sur les photographies des Figures V.2 et V.3 à partir de 30 jours de vieillissement.

Une observation plus minutieuse des échantillons montre un faciès de rupture particulier. A ce stade du vieillissement, la partie métallique observable est bien plus importante que celle observée à des temps courts de vieillissement. L'époxy, presque indiscernable autour de l'EBA, tend à disparaître complètement à 60 jours de vieillissement. Ces constatations ont posé la question de l'existence potentielle d'une seconde cinétique de diffusion de l'eau qui, après un certain temps, modifierait la dégradation aux interfaces. Il pourrait exister deux processus de décollement différents. L'un lié à l'interface EBA/Ep, l'autre à l'interface Ep/métal.

Pour considérer les fondements de cette hypothèse, nous avons comparé les deux cinétiques en étudiant l'évolution du vieillissement aux interfaces .

Nous avons représenté sur la Figure V.16 l'évolution des largeurs de bande cohésives et adhésives délimitant les interfaces en fonction du temps de vieillissement.

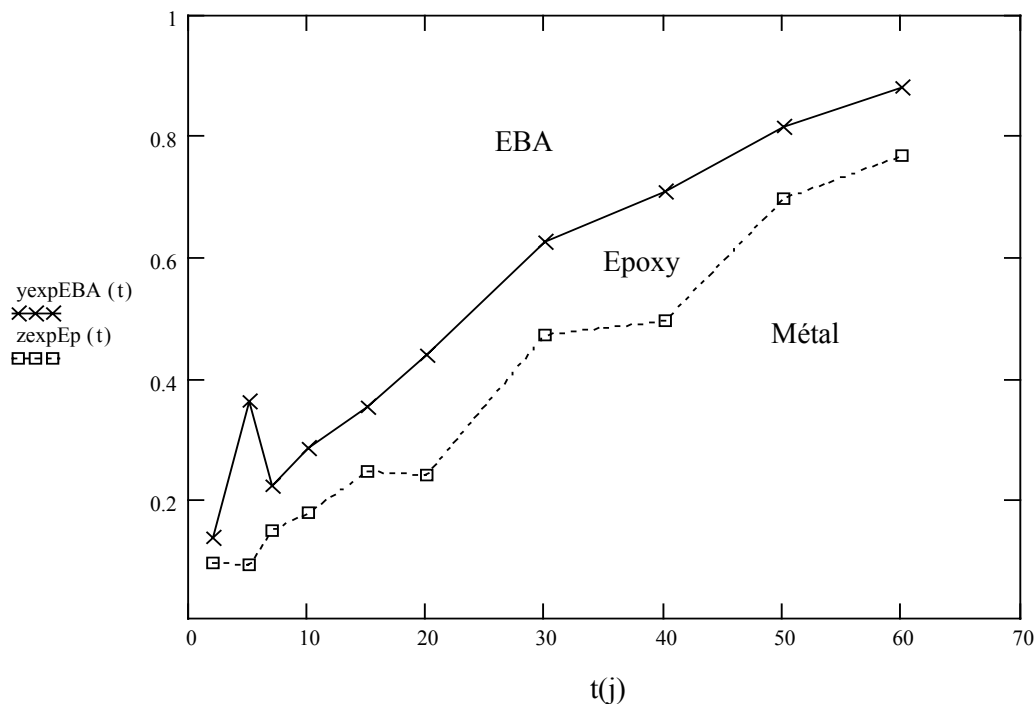


Figure V.16 : Différence de cinétique aux interfaces.  
Transitions de types de rupture (valeurs expérimentales)

Une façon d'interpréter cette Figure est la suivante :

Dans la zone en haut de la figure, à gauche, nous considérons une région nommée « EBA », suffisamment « proche du centre » de la bande de pelage pour être « protégée » des effets de diffusion d'eau significative, et donc de dégradation (pour un temps  $t$ , donné). La rupture après pelage est cohésive dans l'EBA.

La zone suivante, nommée « Epoxy », correspond à une région plus proche des bords de l'échantillon, avec une absorption d'eau plus élevée dans la couche d'époxy. C'est l'interface EBA/Ep qui est affaiblie. Dans ce cas, le faciès de rupture montre une surface époxy sur la virole.

Enfin, à droite, en bas de la figure, une zone nommée « Métal », où l'absorption d'eau par l'époxy est très importante, ce qui provoque cette fois un affaiblissement considérable de l'interface Ep/métal. Après pelage, c'est cette fois la surface métallique de la virole qui est exposée.

Une rapide observation de cette figure permet de constater que les deux courbes sont décalées mais restent de manière globale assez similaires d'aspect. Les deux cinétiques de diffusion paraissent semblables. Le processus de décollement, semblable à chaque interface est décalé dans le temps.

Pourtant, un point d'intérêt concerne le comportement après 30 jours de vieillissement. Si notre modèle fickien se révèle assez satisfaisant pour expliquer la diffusion de l'eau dans la couche époxy, il existe néanmoins une tendance pour que la « droite » de la Figure V.13, correspondant à  $K_i(D) = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , prenne une légère pente négative à partir de 30 jours ( $i=7$ ). Ceci correspondrait, en fait, à une *augmentation du coefficient de diffusion*, jusqu'alors considéré constant. De surcroît, une observation des Figures V.2 et V.3 révèle une surface métallique « propre » vers les bords de la virole sur la même gamme de temps. Visiblement, il y a une exacerbation du (ou des) processus de dégradation, provoquant une rupture plus nette à l'interface Ep/métal, et une augmentation du coefficient effectif de diffusion, vraisemblablement liée. Le vieillissement de la zone interfaciale Ep/métal provoquerait un chemin privilégié d'accès pour l'eau.

Ceci étant, nous allons, dans la suite suggérer une analyse de la progression du front de décollement Ep/métal, qui suit le même type de raisonnement que celui précédemment utilisé pour la transition d'une rupture cohésive dans l'EBA à adhésive à l'interface EBA/Ep.

## 2.4 CONCENTRATIONS CRITIQUES DE DECOLLEMENT

De manière plus rigoureuse, nous avons voulu étudier nos observations et nos résultats dans le cadre du modèle de Crank.

Jusqu'à présent, nous avons résolu l'équation (5.2) en fonction des termes expérimentaux dont nous disposions, en utilisant le coefficient de diffusion  $D$  comme variable indépendante.

Plusieurs calculs par dichotomie ont permis de déterminer le coefficient  $D \approx 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  comme étant le coefficient le plus adapté à la cinétique existante.

Pour la valeur de  $D$  obtenue, nous calculons la valeur de  $\hat{C}_c$  ( $Ki = (1 - C) * \frac{\pi}{4}$ ). Pour rappel,  $\hat{C}_c$  correspond à la concentration relative critique, où en principe, la résistance cohésive de l'EBA est égale à la résistance adhésive de l'interface EBA/Ep.

Ce calcul nous a permis de déterminer une première concentration critique valable pour le décollement à l'interface EBA/Ep et proche de 50 % (0,501) de la saturation.

De la même façon, le front correspondant à la transition entre rupture interfaciale EBA/Ep et rupture interfaciale Ep/métal paraît suivre une cinétique contrôlée par la diffusion, supposée fickienne, en bonne approximation. Malgré une dispersion assez difficile à maîtriser, compte tenu du manque de netteté de cette seconde transition (Figures V.2 et V.3), nous avons estimé sa position ( $z$ ) en fonction de  $t$  comme le montre la Figure V.16.

Cette position ( $z$ ) est l'équivalent de ( $y$ ) mais pour une transition de rupture à l'interface Ep/métal.

Nous faisons l'hypothèse que le coefficient de diffusion reste (approximativement) constant, mais, étant donnée que la deuxième transition est décalée par rapport à la première, il est tout à fait raisonnable de supposer qu'il s'agit d'une concentration en eau *plus élevée*.

Pour considérer cet aspect, nous avons utilisé la démarche suivante :

A partir de l'équation (5.2) avec  $D = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , nous avons re-généré les courbes de concentration relative d'eau,  $\hat{C}$ , en fonction de la position sur la bande de pelage d'une virole, pour différents temps de vieillissement repérés expérimentalement (Figure V.17).

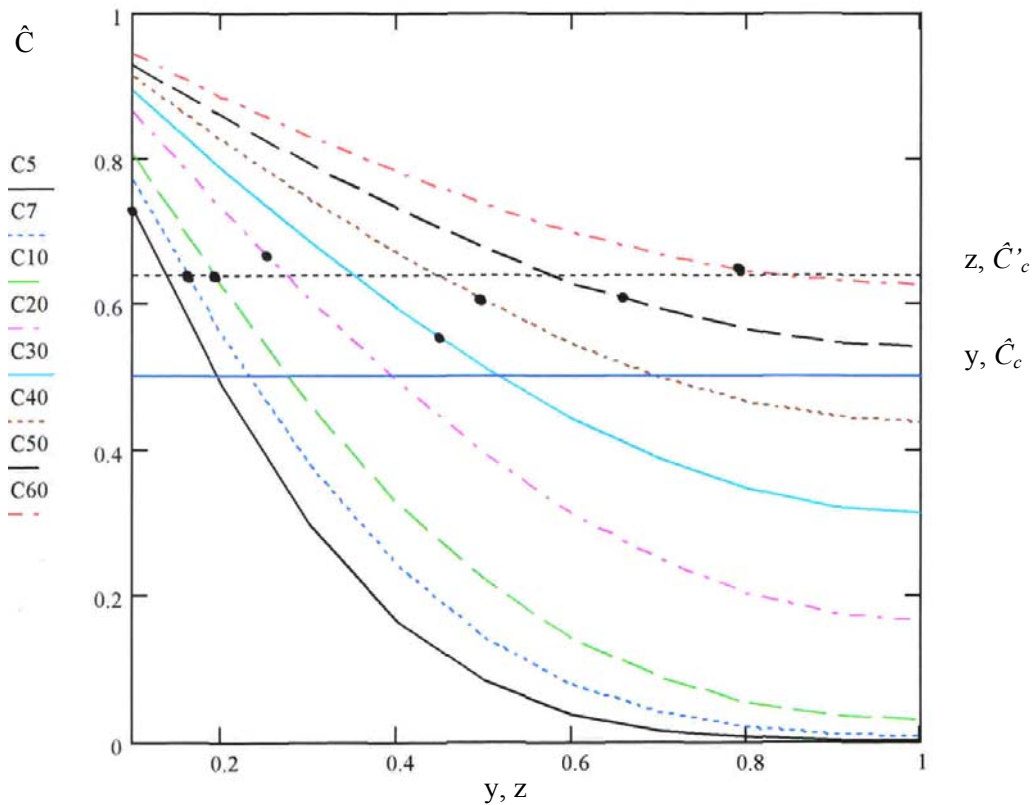


Figure V.17: Estimation de  $\hat{C}_c$  et de  $\hat{C}'_c$  à 60°C

Courbes correspondant à la concentration relative d'eau,  $\hat{C}$ , pour différents temps (C5=5jours, ....)

D'après notre précédent calcul, l'intersection de la ligne horizontale correspondant à  $\hat{C}_c = 0,5$ , avec une courbe de temps donné, donne la position de la transition de rupture cohésive dans l'EBA à adhésive à l'interface EBA/Ep. Or, à partir des valeurs de la Figure V.16, nous sommes en mesure de reporter sur les courbes correspondant aux temps différents, les positions relatives ( $z$ ) des transitions de ruptures adhésives de l'interface EBA/Ep à Ep/métal.

L'ordonnée de chacun de ces points devrait correspondre à la concentration relative critique de cette deuxième transition notée  $\hat{C}'_c$ .

En regard de la Figure V.17, nous observons que ces points oscillent autour d'une valeur moyenne de 0,64, de façon assez constante et quel que soit le temps de vieillissement. Par conséquent, nous pouvons conclure que :

- Cette deuxième transition de rupture suit une cinétique raisonnablement approximée par la théorie fickienne.
- La concentration relative critique d'eau  $\hat{C}'_c$  est bien supérieure à celle correspondant à la première transition.

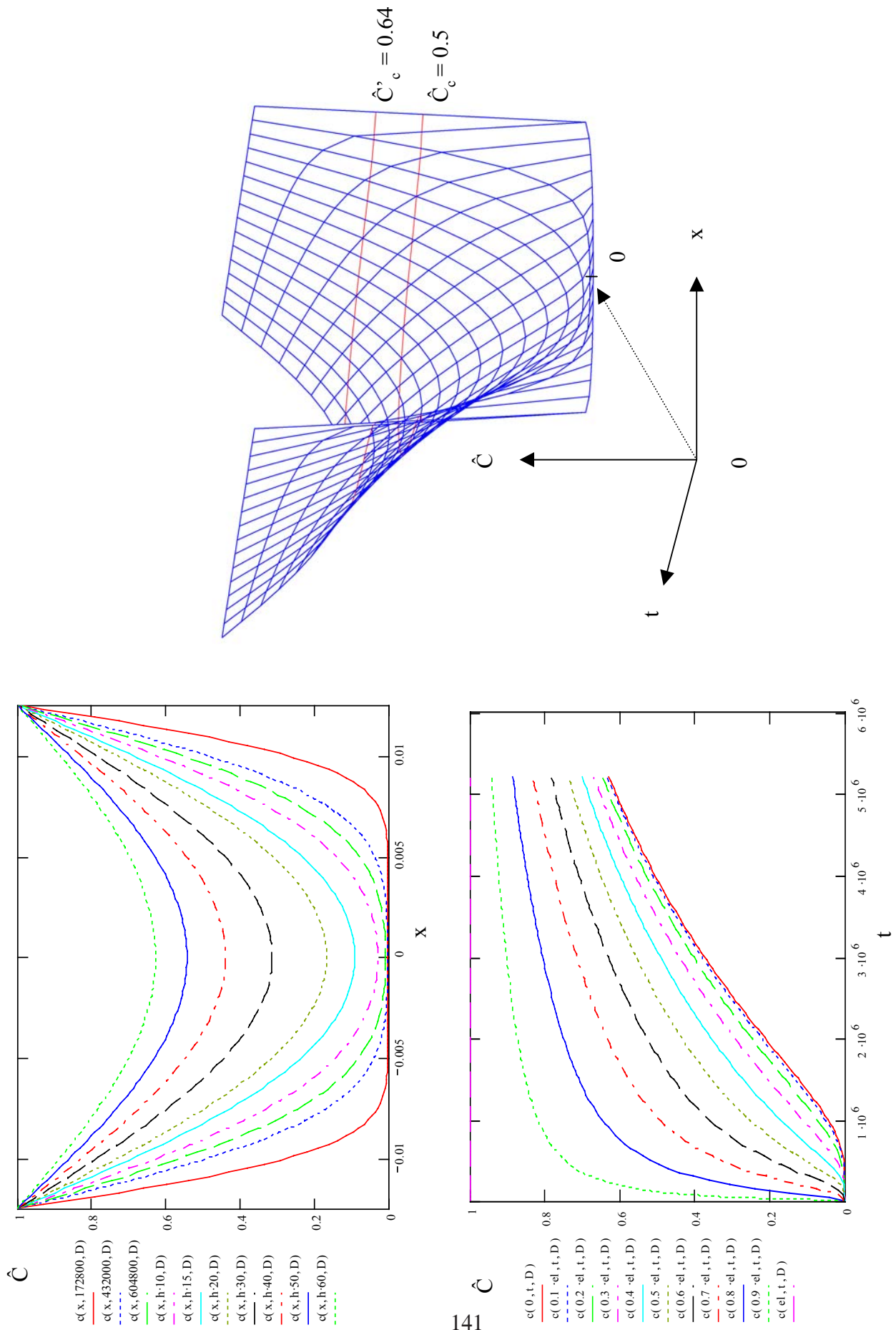


Figure V.18 : Représentation graphique 3D de la diffusion dans l'eau distillée à 60°C

La Figure V.18 présente une modélisation en trois dimensions de la diffusion dans l'eau distillée à 60°C, déterminée à partir de l'équation de diffusion préalablement définie et résolue à partir de nos valeurs expérimentales.

Cette modélisation tient compte de la concentration relative  $\hat{C}$ , du temps  $t$  et de la position  $x$  (en référence au paramètre de l'équation (5.1)). Elle est en fait la combinaison de deux graphiques, l'un qui présente l'évolution de la concentration en fonction de la position  $[\hat{C}, x]$ , l'autre l'évolution de la concentration en fonction du temps  $[\hat{C}, t]$ .

Nous avons positionné sur ce graphique, les deux concentrations critiques  $\hat{C}_c$  et  $\hat{C}'_c$ .

Ainsi, pour un paramètre fixé, il est possible de repérer les valeurs constantes de la concentration « *iso-concentration* », de la position « *iso-position* » et du temps « *isochrone* ».

Ceci nous permet de définir rapidement, à partir d'un paramètre fixé, les paramètres critiques de décollement.

D'après la Figure V.18, le décollement total du revêtement peut être estimé à environ 62 jours de vieillissement. Ce résultat a été validé par les essais de vieillissement qui ont montré un décollement total du revêtement après 64 jours de vieillissement. Ces résultats sont finalement très proches sachant que les résultats expérimentaux présentent des dispersions.

### 3 ENERGIE GLOBALE D'ADHESION ET DIFFUSION

Nous avons observé la diversité des faciès de rupture obtenus au cours des pelages d'échantillons simulant un « défaut de surface ». Sur une même bande peuvent coexister plusieurs types de ruptures.

L'énergie globale d'adhésion mesurée tient compte à la fois de la partie cohésive dans l'EBA et de la partie adhésive à l'interface EBA/Ep (exception faite de la partie métallique observable aux temps longs de vieillissement).

En considérant qu'à  $t=0$  l'énergie d'adhésion notée  $G_{EBA}$  est totalement cohésive (pelage « vierge »), et qu'à  $t=\infty$  (60 jours pour un vieillissement à 60°C dans l'eau distillée), l'énergie d'adhésion  $G_{EBA/Ep}$  est totalement adhésive (pelage « saturé », c'est à dire absorption de l'eau dépassant le seuil nécessaire pour une séparation à l'interface EBA/Ep), il est possible d'estimer à tout moment, l'énergie d'adhésion totale  $G(t)$  en fonction de  $G_{EBA}$  et  $G_{EBA/Ep}$  pondérées par la proportion de largeur de bande cohésive ou adhésive (équation (5.3)).

Cette équation nous permet d'estimer à tout moment l'énergie globale du système et ce, quel que soient les types de rupture.

$$G(t)=y(t)G_{EBA/Ep}+(1-y(t))G_{EBA} \quad (5.3)$$

Où  $G_{EBA}$  = énergie d'adhésion de la partie cohésive dans l'EBA

$G_{EBA/Ep}$  = énergie d'adhésion de la partie adhésive à l'interface EBA/Ep



$G(t)$  = énergie d'adhésion totale (parties cohésive et adhésive) au temps  $t$

$y(t)$  = largeur de rupture adhésive EBA/Ep mesurée après pelage

Nous connaissons la valeur de  $G_{EBA}$  déterminée par les essais à l'état initial. Il nous reste à déterminer  $G_{EBA/Ep}$ .

### Hypothèses

Nous supposons que l'énergie globale est une fonction linéaire de l'énergie cohésive  $G_{EBA}$  et de l'énergie adhésive  $G_{EBA/Ep}$  (d'après l'équation (5.3)) où  $G_{EBA}$  et  $G_{EBA/Ep}$  sont des constantes.

Autrement dit, chaque type de rupture possède sa propre contribution à l'énergie d'adhésion qui est directement proportionnelle à la largeur relative de bande décollée. De plus, nous savons que  $G_{EBA} \approx 25 \text{ kJ/m}^2$ , et que la résistance au pelage diminue avec le temps de vieillissement, ce qui permet de supposer que  $G_{EBA/Ep} < G_{EBA}$ .

### Résolution

La résolution de l'équation (5.3) va nous permettre d'estimer simplement  $G_{EBA/Ep}$  en exploitant les valeurs expérimentales de l'énergie d'adhésion globale  $G(t)$  et les largeurs adhésives mesurées et normalisées ( $y$ ).

En considérant l'équation (5.3) sous une forme simplifiée et telle que :

$$G(t) = a y(t) + b$$

Où  $a = (G_{EBA/Ep} - G_{EBA})$

$$b = G_{EBA}$$

nous allons pouvoir estimer  $G_{EBA/Ep}$  en déterminant la pente de la droite du graphique montrant l'énergie d'adhésion totale du système en fonction de la largeur adhésive mesurée (Figure V.19).

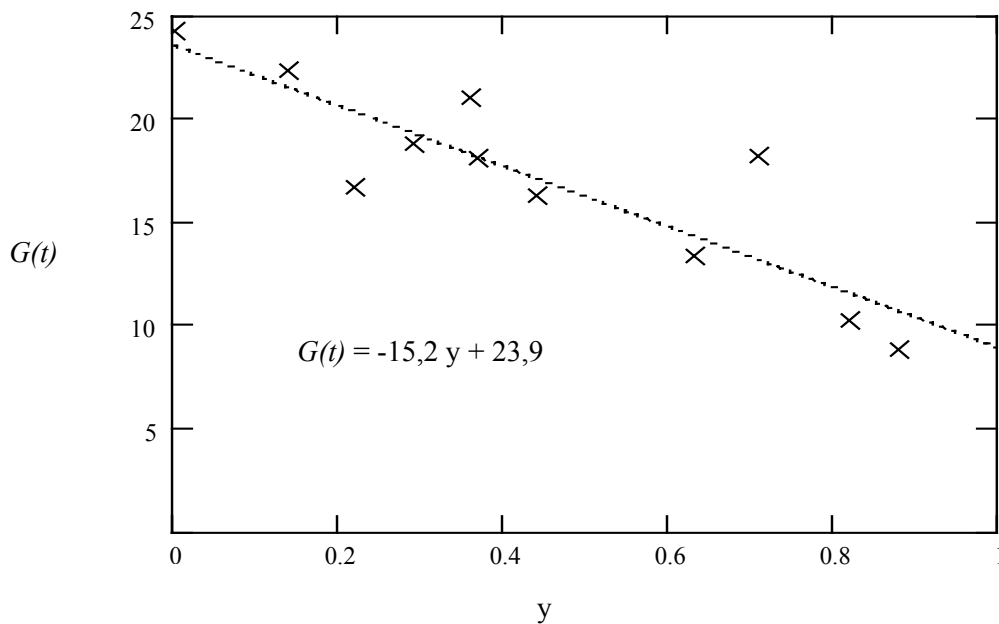


Figure V.19 : Dépendance de l'énergie d'adhésion en fonction de la largeur de bande pelée

D'après la Figure V.19, nous estimons les coefficients  $G_{EBA}$  et  $G_{EBA/Ep}$  :

$$G_{EBA} \approx 24 \text{ kJ/m}^2$$

$$G_{EBA/Ep} \approx 9 \text{ kJ/m}^2$$

Ces valeurs sont à comparer avec celles mesurées expérimentalement ( $G_{EBA} = 24,2 \text{ kJ/m}^2$ ,  $G_{EBA/Ep} = 11 \text{ kJ/m}^2$ ).

Les résultats de la Figure V.15 ont montré que les valeurs de largeur de bande adhésive décollées mesurées expérimentalement ( $y_{exp}$ ) et les valeurs calculées ( $y_D$ ) étaient proches. Or, à partir des valeurs calculées de  $G_{EBA}$  et  $G_{EBA/Ep}$  (ci-dessus), la courbe théorique de  $y(t)$  ( $y_D$  dans la Figure V.15) et l'équation (5.3), nous pouvons « reconstituer » un graphique de  $G(t)$  en fonction de  $t$ . La Figure V.20 représente cette démarche, où les carrés représentent les valeurs expérimentales de  $G(t)$ , et les croix, les valeurs calculées. Nous pouvons voir que l'accord est satisfaisant, ce qui nous conforte dans notre analyse des effets de vieillissement par diffusion et transition qui découlent du type de rupture.

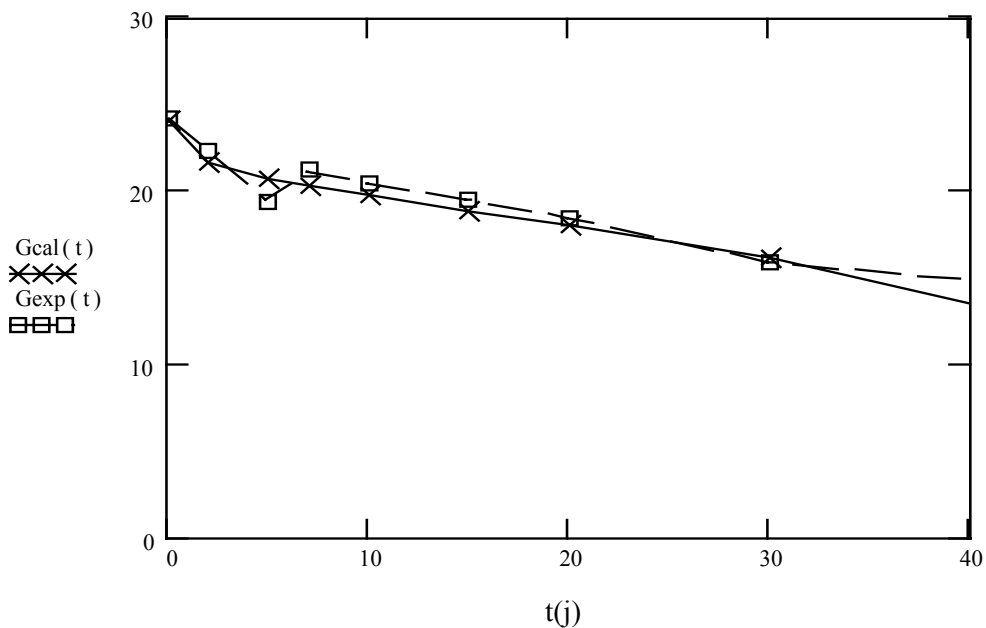


Figure V.20 : Evaluation de l'énergie d'adhésion globale en fonction du temps de vieillissement dans l'eau distillée à 60°C

Tout ceci implique que l'énergie globale d'adhésion  $G(t)$  dépend de la largeur de bande adhésive décollée ( $y$ ). Ainsi,  $G(t)$  est directement liée aux phénomènes de diffusion. La variation de largeur de bande adhésive ( $y$ ) dépend du temps de vieillissement et des phénomènes de diffusion.  $G(t)$  dépend de ( $y$ ) (Figure V.19) et indirectement du temps de vieillissement (Figure V.20).

$G(t)$  est donc aussi une fonction de la diffusion.

Les essais que nous avons réalisés jusqu'ici semblent converger vers la même conclusion. L'énergie d'adhésion globale du système et les faciès de rupture dépendent de la pénétration de l'eau au sein du matériau. Ils sont donc fonction de la diffusion.

## **4 DISCUSSION**

Cette partie nous a permis d'observer que le paramètre « défaut de surface » modifie considérablement les résultats de vieillissement. Plusieurs types de ruptures coexistent simultanément sur une même bande. L'évolution de l'énergie d'adhésion en fonction du temps s'en trouve donc considérablement modifiée. Le passage d'une rupture totalement cohésive à une rupture totalement adhésive nous permettait d'obtenir, grâce à la mesure, la valeur directe de l'énergie d'adhésion. Ce n'est plus le cas pour une rupture de type mixte.

Nous avons déterminé que l'énergie d'adhésion globale mesurée peut se décomposer en une partie cohésive et une partie adhésive. Sachant que l'énergie est liée à la largeur de la bande cohésive pelée qui varie avec le temps d'exposition, nous avons pu démontrer que cette dernière était associée aux phénomènes de diffusion.

Les essais sur le matériau non vieilli (Chapitre 4) ont montré les limites de cet assemblage tri-couche. Les nombreux défauts, liés au mode de fabrication compliquent considérablement l'analyse.

Bien que nous ayons doublé les essais, voire triplé dans certains cas, nous avons mis en évidence des dispersions importantes.

La diffusion, massique pour un système « sans défauts de surface », est devenue préférentielle aux interfaces. L'eau entre par les défauts et décolle les bandes polymères symétriquement par rapport aux bords de l'échantillon. En créant ces « défauts modèles », c'est à dire, en découpant de sillons circonférentiels autour des viroles (limites de bandes de pelage), nous avons pu observer les effets de diffusion venant incontestablement des bords du film d'époxy exposé à l'eau.

Les premiers résultats expérimentaux obtenus à des temps courts de vieillissement suggèrent un phénomène d'effets de bord. L'observation d'échantillons pelés après des vieillissements assez longs ( $t > 30$  jours) révèle des traces persistantes d'époxy très près de la découpe. Il est possible qu'à cet endroit, l'époxy soit localement modifié, ce qui pourrait entraîner une modification de la diffusion.

Nous avons émis l'hypothèse que ces effets de bord devaient être pris en compte jusqu'à environ 7 jours de vieillissement. Si nous excluons les valeurs obtenues à 2 et 5 jours de vieillissement, les résultats présentent moins de dispersion. La durée d'intervention des effets de bord reste à définir plus précisément, mais est peut être de toute façon variable dans une certaine mesure. Même si ces « perturbations » existent, leur influence est certainement minime à très court terme.

Le modèle de diffusion que nous avons mis au point dans ce chapitre nous a permis de déterminer un coefficient de diffusion  $D$ , valable dans une zone proche de l'interface. Il ne s'agit pas dans ce cas précis d'un coefficient de diffusion exact, puisqu'il tient compte des points expérimentaux qui présentent une

certaine dispersion. De plus, la diffusion n'est vraisemblablement pas strictement fickienne. En fait, les détails locaux de cette diffusion « interphasiale » restent à éclaircir.

Que ce coefficient de diffusion tienne compte ou non des effets de bord, il reste proche d'une valeur  $D \sim 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , qui est cependant assez éloignée de la valeur déterminée au Chapitre 3 du coefficient de diffusion massique  $D_{\text{ep}} \sim 5,6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Zanni-Deffarges et Shanahan, qui ont comparé la diffusion massique et « interfaciale » de l'eau dans un joint époxy, ont mis à jour un phénomène similaire à celui que nous observons. La valeur du coefficient de diffusion dans le joint est très supérieure à celle du coefficient de diffusion massique [Zanni-Deffarges et Shanahan (1995)].

Ramené à notre assemblage, il semble que le décollement aux interfaces EBA/Ep et Ep/métal s'effectue progressivement en suivant une cinétique de diffusion gouvernée par le coefficient de diffusion  $D$  que nous avons calculé.

Nous pouvons supposer que la diffusion « interphasiale » se produit de plusieurs manières :

- Il est possible que l'eau entre dans le système en infiltrant les régions proches de l'interface. Bonniau et Bunsell ont décrit ce type de phénomène sur des matériaux composites où l'eau pénètre dans le système le long de l'interface fibre/matrice [Bonniau et Bunsell (1981)].
- La diffusion capillaire fait aussi partie des solutions plausibles de notre problème. L'eau se propage rapidement le long des interfaces affaiblies, puis diffuse dans la masse des polymères [Zanni-Deffarges (1993) et (1994)].
- Une autre possibilité tient compte de la modification de structure de l'époxy due à la présence d'oxydes métalliques.
- Enfin, il existe aussi une possibilité que des contraintes résiduelles près de l'interphase participent à la diffusion. Ceci pourrait être du à la contraction de l'époxy après réticulation.

La pénétration d'eau proche des interfaces est naturellement associée à un affaiblissement progressif des liaisons, ce qui facilite le décollement de l'assemblage du substrat.

Une application du modèle de diffusion de Crank nous a permis d'établir une concentration critique de décollement à partir du coefficient de diffusion  $D$  calculé, de l'ordre de 50% [Crank (1983)]. Cependant, l'observation plus approfondie des faciès de rupture à partir de 30 jours de vieillissement, nous a permis de conclure à une diffusion exacerbée. L'apparition d'un faciès de rupture à l'interface Ep/métal à porté cette concentration critique de décollement à environ 64%. Cette valeur, plus importante qu'à l'interface EBA/Ep, s'explique peut être par le fait que l'eau, qui a déjà affaibli la liaison adhésive, accède plus facilement à cette interface, provoquant un décollement rapide du revêtement. Mais d'autres explications seraient éventuellement possibles : par exemple, la facilité accrue de pénétration de l'eau près de l'interphase EBA/Ep.

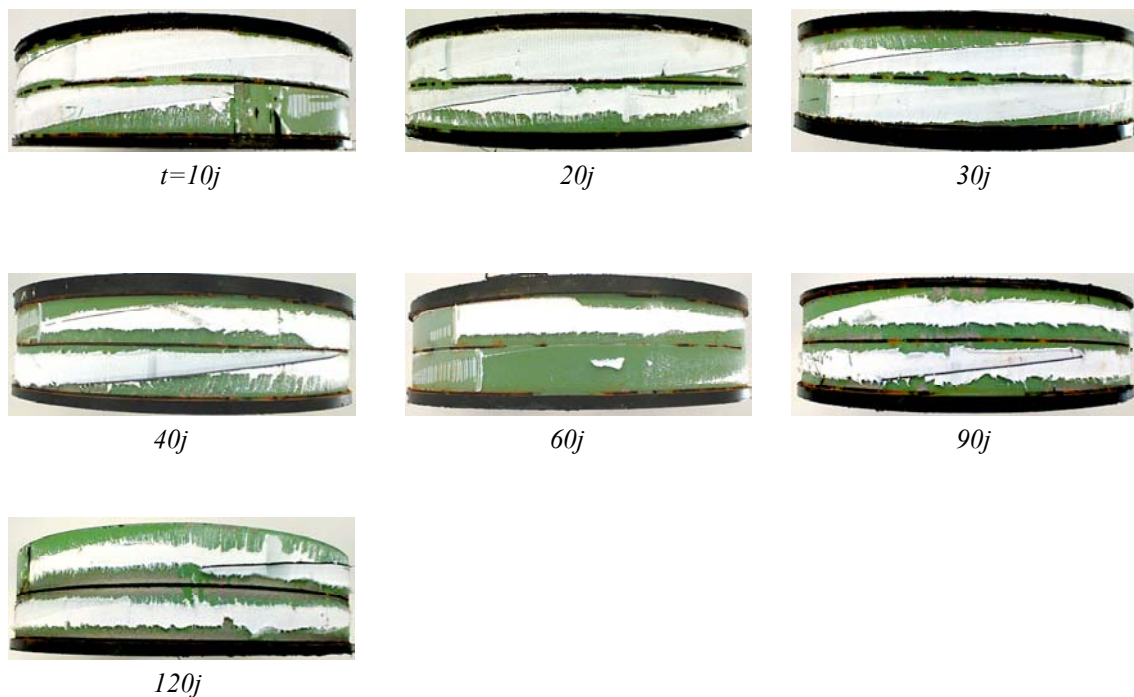
## 5 MODELE DE DIFFUSION A 35°C

Les essais menés à 60°C ont montré une dégradation rapide du matériau. Nous avons voulu savoir si ces phénomènes étaient semblables à 35°C.

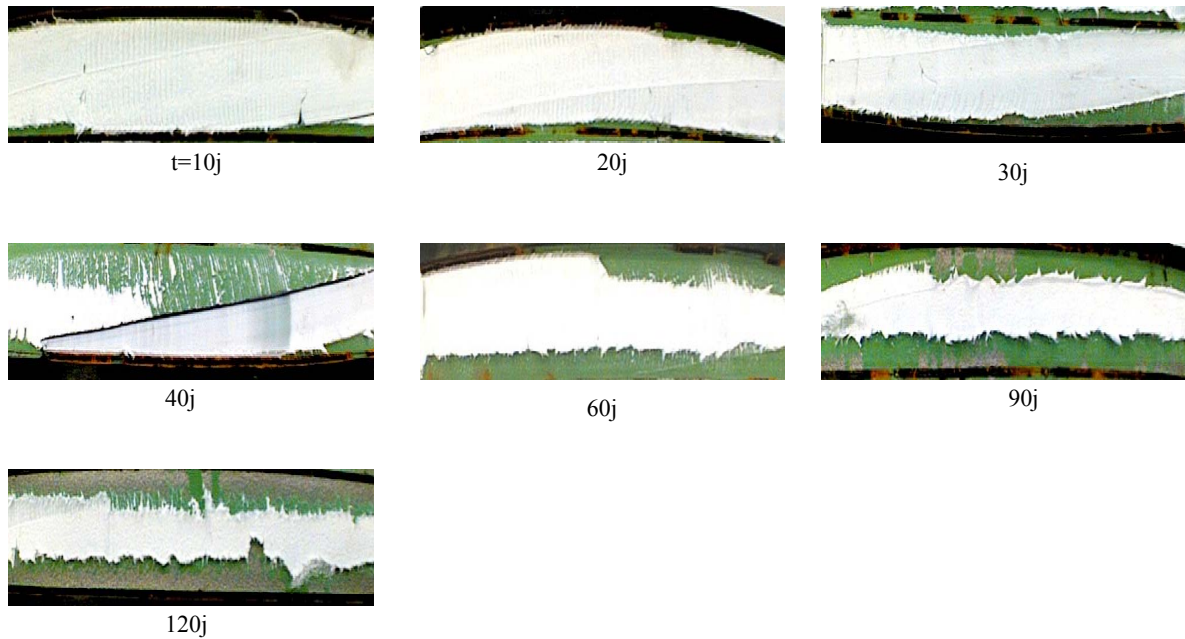
Bien que les énergies d'adhésion mesurées après des vieillissements dans l'eau distillée à 35°C et 60°C soient très différentes, il semble pourtant qu'elles suivent la même progression, mais de façon décalée dans le temps.

Simultanément, nous avons donc étudié les faciès de rupture des échantillons pelés après vieillissement, et regardé les similitudes qui pouvaient exister entre les deux types de vieillissement.

Les Figures V.21 et V.22 présentent l'évolution des dégradations au cours du temps pour ces échantillons « prédécoupés », vieillis dans l'eau distillée à 35°C, tout d'abord sur l'ensemble des échantillons (côté virole), puis de manière plus détaillée.



*Figure V.21 : Evolution des faciès de rupture après pelage  
(côté viroles)*



*Figure V.22 : Agrandissement des zones pelées  
(côté viroles)*

### 5.1 OBSERVATIONS

Tout comme à 60°C, il est possible d'observer une diminution progressive des largeurs de bandes de rupture cohésive dans l'EBA et une augmentation de la rupture adhésive à l'interface EBA/Ep au cours du temps.

- A 10 jours de vieillissement, le faciès de rupture montre une bande blanche d'EBA qui recouvre presque toute la largeur de l'échantillon. La rupture est essentiellement cohésive, à l'exception des probables effets de bord qui montrent une faible partie adhésive à l'interface EBA/Ep.

- A 20 jours de vieillissement, le faciès de rupture reste identique. Nous ne discernons que l'EBA qui recouvre complètement l'époxy, encore indiscernable sur les côtés de la virole.

- A 30 jours de vieillissement, le faciès de rupture se modifie quelque peu. La partie de rupture cohésive dans l'EBA est réduite sur les bords de l'échantillon et laisse cette fois apparaître de l'époxy, mais en faible proportion.

- A 60 jours de vieillissement, le phénomène est beaucoup plus visible. La largeur de bande cohésive dans l'EBA a diminué. L'époxy se distingue parfaitement bien.

- A 90 jours de vieillissement, le faciès de rupture est transformé. La bande d'EBA correspondant à la rupture cohésive est pratiquement réduite de moitié par rapport à sa taille initiale, et ce, de façon symétrique de chaque côté de la bande. Tout comme à 60°C, l'eau a probablement rompu les liaisons dans une zone proche de l'interface, ce qui laisse paraître un faciès adhésif à l'interface EBA/Ep, maintenant bien défini. D'autre part, nous pouvons observer, toujours sur les bords de l'échantillon, certaines parties métalliques mises à nu.

- A 120 jours de vieillissement, le phénomène de dégradation est bien engagé. La bande centrale d'EBA, vecteur d'une rupture cohésive tend à devenir minoritaire face aux ruptures des interfaces EBA/Ep et Ep/métal. Sa diminution progressive se fait toujours symétriquement par rapport aux bords de l'échantillon. La partie adhésive à l'interface EBA/Ep, proche de la couche d'EBA, est à peine discernable.

Tout comme pour un vieillissement à 60°C, l'eau a créé un décollement symétrique, en moyenne, au cours du temps, de chaque côté de la bande. Cependant, nous avons noté que les phénomènes de dégradation sont atténués à cette température. En revanche, même si les phénomènes de rupture sont plus lents, ils se succèdent dans le même ordre. La rupture initiale, exclusivement cohésive dans l'EBA, devient adhésive à l'interface EBA/Ep, puis à l'interface Ep/métal à plus long terme.

La partie métallique, parfaitement visible à partir de 30 jours dans les essais de vieillissement à 60°C, n'apparaît à 35°C, qu'après 90 jours de vieillissement.

Le Tableau V.3 regroupe les valeurs des largeurs de bandes cohésives et adhésives mesurées sur les échantillons présentés Figures V.21 et V.22.

De la même manière, afin de limiter les erreurs, nous avons uniquement pris en compte les parties totalement cohésives et adhésives (hors défauts de surface) pour réaliser ces mesures. Il s'agit de valeurs, relevées tous les centimètres et moyennées sur l'ensemble de ces mesures.

Nous faisons figurer entre parenthèses les écarts types calculés sur l'ensemble des pelages réalisés à un temps donné.

Temps de vieillissement (j)	Largeur d'EBA (mm)	Largeur d'époxy (mm)	Largeur de métal (mm)
10	21,7 (1,8)	3,1 (0,2)	-
20	19,9 (1,2)	4,9 (0,15)	-
30	19,2 (1,5)	5,6 (0,2)	-
40	13,9 (3,5)	9,5 (0,9)	1,4 (0,4)
60	13,2 (3)	7,5 (0,3)	4,1 (0,3)
90	9,3 (2,65)	11,7 (0,8)	3,8 (0,2)
120	8,1 (1,6)	8,2 (1)	8,5 (0,3)

Tableau V.3 : Largeurs des bandes d'EBA et d'époxy en fonction du temps de vieillissement (côté virole)  
(écarts types entre parenthèses)

## 5.2 VALIDITE DU MODELE DE DIFFUSION

La suite de cette partie s'appuie sur le modèle de diffusion que nous avons auparavant développé pour les vieillissements à 60°C. Il s'agit de regarder si la diffusion de l'eau au sein de l'assemblage suit la même cinétique que celle établie dans l'étude du matériau massif, tout en considérant que l'élément critique du collage reste l'époxy.

La Figure V.23 montre l'évolution du lieu de la transition qui est observée expérimentalement (y) sur les échantillons vieillis à 35°C en fonction du temps de vieillissement (définition p.126)

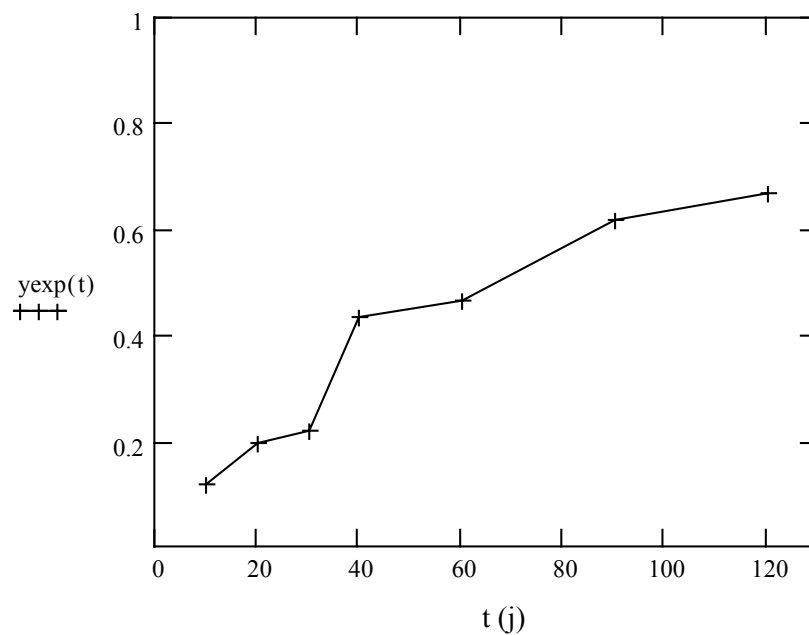


Figure V.23 : Evolution de la largeur de bande adhésive en fonction du temps de vieillissement



Il est possible de constater que la largeur de bande d'époxy est croissante en fonction du temps, ce qui signifie que le décollement dans la zone proche de l'interface est de plus en plus important avec le vieillissement.

### 5.3 DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION A « L'INTERFACE »

Nous allons à nouveau supposer que la diffusion suit une loi de Fick, et essayer de déterminer un coefficient de diffusion, supposé constant, valable dans la zone de décollement du revêtement, (zone interfaciale).

En reprenant l'équation (5.2), nous choisissons une valeur de  $D$ , puis nous calculons  $K_i$  pour chaque paire expérimentale ( $t, y$ ) définie d'après les essais à 35°C ( $t_1 = 10j, t_2 = 20j \dots$ etc.). Ceci a été effectué pour plusieurs valeurs de  $D$  comprises entre  $1 \cdot 10^{-16}$  et  $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . Ces valeurs de  $D$  ont été choisies en fonction de la valeur du coefficient de diffusion massique de l'époxy ( $D_{Ep} = 2,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ) déterminée Chapitre 3. Le couple ( $t = 0, y = 0$ ) est toujours exclu du calcul car elle ne donne pas de valeur mathématique légitime de l'équation (5.2). La Figure V.24 résume les résultats de la procédure.

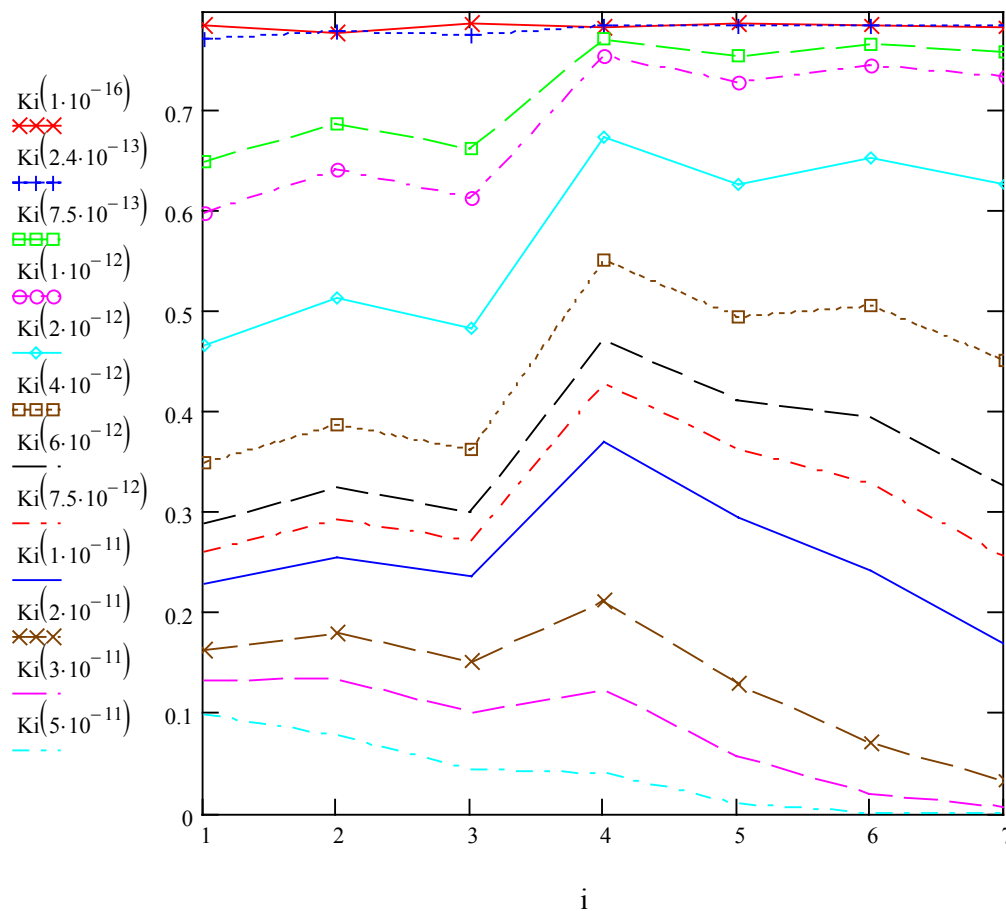


Figure V.24: Estimation du coefficient de diffusion optimal  
Entre parenthèses après  $K_i$ , la valeur de  $D$  correspondant (en  $\text{m}^2/\text{s}$ )

La meilleure valeur de  $D$  sera celle pour laquelle la résolution de l'équation s'approchera le plus d'une droite horizontale.

Cette estimation a été réalisée sur une gamme de coefficients compris entre  $1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . A titre comparatif, nous avons fait figurer le coefficient de diffusion massique de l'époxy à  $35^\circ\text{C}$   $D_{\text{Ep}}=2,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Nous pouvons constater qu'il existe, aussi dans ce cas, trois domaines distincts :

Deux domaines extrêmes, témoins d'une saturation mathématique, pour les faibles coefficients de diffusion ( $D < 7,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ) mais aussi pour les forts coefficients de diffusion ( $D > 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

Ce phénomène de saturation est lié à la résolution de l'équation (5.2) qui dans le premier cas est dominée par le terme cosinus qui tend vers  $\pi/4$  et dans l'autre cas par le terme exponentiel qui tend vers zéro. Ces deux solutions particulières sont repérables sur la Figure V.24.

D'ores et déjà nous savons que le coefficient de diffusion massique ne convient pas pour décrire cette interface, puisqu'il appartient à l'une des zones de saturation.

Le troisième domaine regroupe l'ensemble des valeurs des coefficients de diffusion potentiellement valables dans cette résolution. Ils sont compris entre  $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} > D > 7,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Nous allons choisir le coefficient optimal dans cette gamme en affinant cette dichotomie pour obtenir le meilleur coefficient de diffusion.

Pour chaque coefficient de diffusion, plus exactement chaque série  $K_i(t, y, D)$  appartenant à cette gamme, nous avons effectué un calcul de régression linéaire ( $R^2$ ), mais aussi un calcul d'écarts-types (Sigma) pour évaluer le meilleur coefficient. La Figure V.25 présente le résultat de ces calculs.

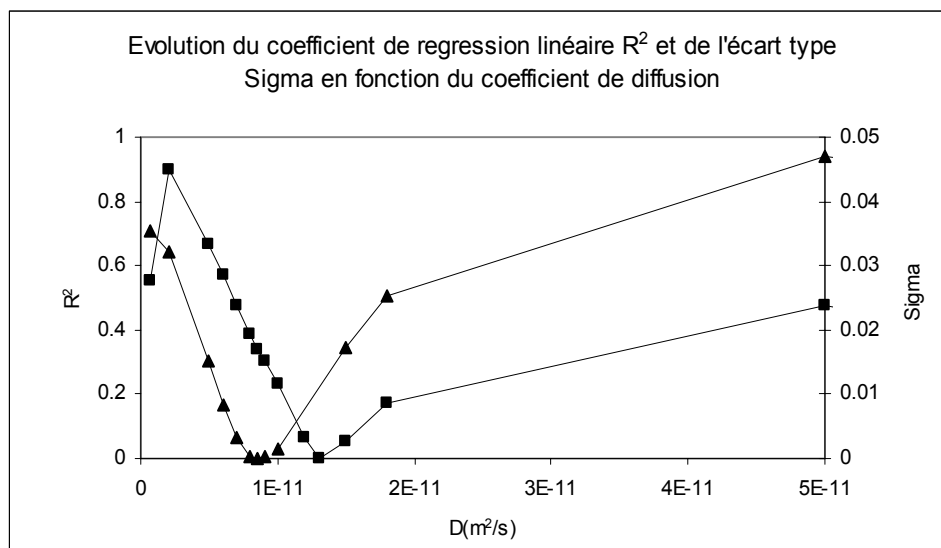


Figure V.25 : Evolution de  $R^2$  et Sigma en fonction du coefficient de diffusion simulé

Les conventions restent identiques à celles définies pour la Figure V.9 :

- Les symboles « carré » représentent les valeurs de régression linéaire  $R^2$
- Les symboles « triangle » représentent les valeurs des écarts types Sigma

Chacune des deux courbes, décalées l'une de l'autre de quelques  $\text{m}^2/\text{s}$ , passent par un minimum assez proche l'un de l'autre, sensé représenter le meilleur coefficient de diffusion simulé.

Nous obtenons :  $D \sim 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  par régression linéaire

$D \sim 8,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  par écarts-types

L'estimation des coefficients de diffusion simulés à  $35^\circ\text{C}$  paraît raisonnable par rapport aux valeurs que nous obtenons à  $60^\circ\text{C}$ , même s'ils restent assez proches. En effet, si nous supposons que la température active thermiquement les phénomènes suivant une loi de type Arrhénus, alors le coefficient de diffusion à  $35^\circ\text{C}$  doit être plus faible que celui à  $60^\circ\text{C}$ . D'après ces remarques,  $D \sim 8,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  semble être le coefficient de diffusion le plus approprié.

Nous avons agrandi sur la Figure V.26 la zone comprise entre ces deux coefficients de diffusion simulés, et observé celui qui pourrait être le plus proche des deux coefficients après affinement.

Il s'agit en fait de présenter l'évolution de  $K_i(D)$  en fonction des couples expérimentaux  $(t, y)$  pour les coefficients les plus proches de la gamme concernée.

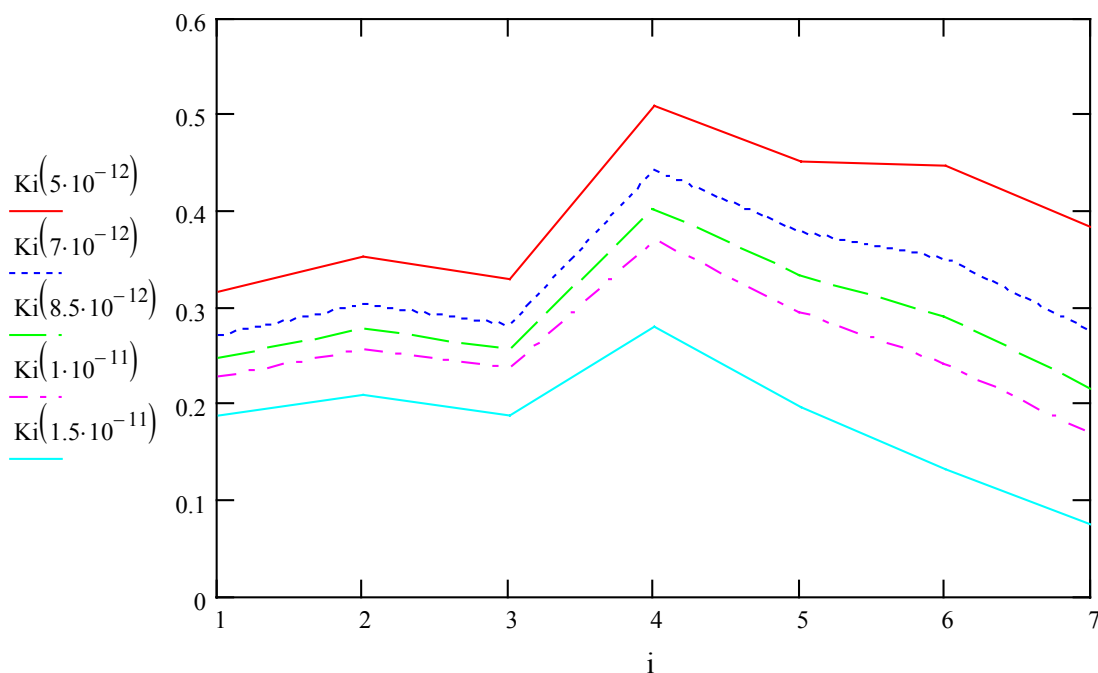


Figure V.26 : Détermination du coefficient de diffusion optimal

De manière générale, nous pouvons constater que tous ces graphiques ont la même allure. Cependant, celui pour lequel  $K_i(D=8,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$  semble être le plus stable. Ceci confirmerait le résultat que nous obtenons par le calcul des écarts-types. Ces résultats ont été vérifiés par l'observation de la progression de

la transition de rupture cohésive dans l'EBA à adhésive à l'interface EBA/Ep en fonction du temps. La comparaison entre les valeurs mesurées, calculées, et celle obtenue en supposant un coefficient de diffusion égal au coefficient de diffusion massique sont présentés Figure V.27.

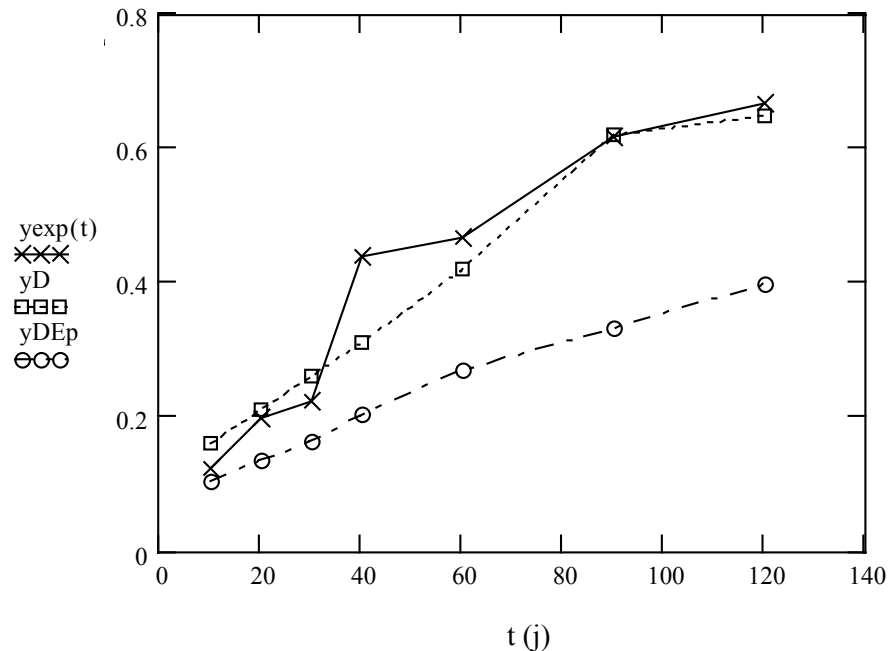


Figure V.27 : Comparaison des progressions de la transition de rupture cohésive dans l'EBA à adhésive à l'interface EBA/époxy

- X Valeurs expérimentales
- Valeurs du calcul d'après l'équation (5.2) avec  $D = 8,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$
- Calcul admettant que  $D_{Ep} = 2,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$

Nous pouvons observer sur cette figure que les deux courbes donnant  $y_{exp}$  et  $y_D$  (calculé à partir du meilleur coefficient de diffusion estimé) en fonction du temps, sont assez proches l'une de l'autre, en dehors du point à 40 jours de vieillissement qui présente toujours une anomalie. En revanche, la courbe obtenue à partir du coefficient de diffusion massique est assez éloignée et ne correspond pas à celle obtenue à partir des valeurs expérimentales.

Ce résultat nous conforte dans le choix du coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère que nous avons estimé à 35°C.

Néanmoins, les résultats de la Figure V.24 montrent les limites du calcul. Même si nous estimons un coefficient optimal, certaines erreurs subsistent. En effet, nous n'obtenons pas de droites parfaites car il existe toujours une certaine incertitude sur les mesures, et par conséquent sur les calculs. Il est d'ailleurs

vraisemblable que la diffusion ne soit pas parfaitement fickienne. D'autre part, la dispersion entre valeurs est assez importante, notamment à 40 jours de vieillissement. L'écart sur ce point particulier modifie nos résultats de manière conséquente.

Un autre phénomène apparaît à partir de 90 jours de vieillissement. Nous avons noté une décroissance importante des courbes de la Figure V.24 donnant  $K_i$  en fonction des couples  $(t, y)$ .

Tout comme à 60°C, il est possible d'observer l'apparition de zones métalliques sur les bords de la virole après pelage. L'époxy, jusque là intact, disparaît progressivement et nous laisse découvrir le métal sur les bords de la virole. Ce phénomène est largement amplifié à partir de 90 jours de vieillissement. Or, nous pouvons constater que la valeur absolue de la pente des courbes dans cette partie s'accroît. Tous ces éléments nous confortent dans l'hypothèse que le processus de décollement dans cette phase de vieillissement est modifié, et que la possibilité d'un coefficient de diffusion exacerbé est à prendre en considération.

Il pourrait donc exister deux processus de décollement différents. L'un directement lié au décollement du revêtement à l'interface EBA/Ep, l'autre, lié au décollement à l'interface Ep/métal.

La Figure V.28 représente l'évolution des largeurs de bandes cohésives dans l'EBA et adhésives à l'interface EBA/Ep délimitant les interfaces en fonction du temps de vieillissement, à 35°C (Cf Figure V.16 obtenue à 60°C).

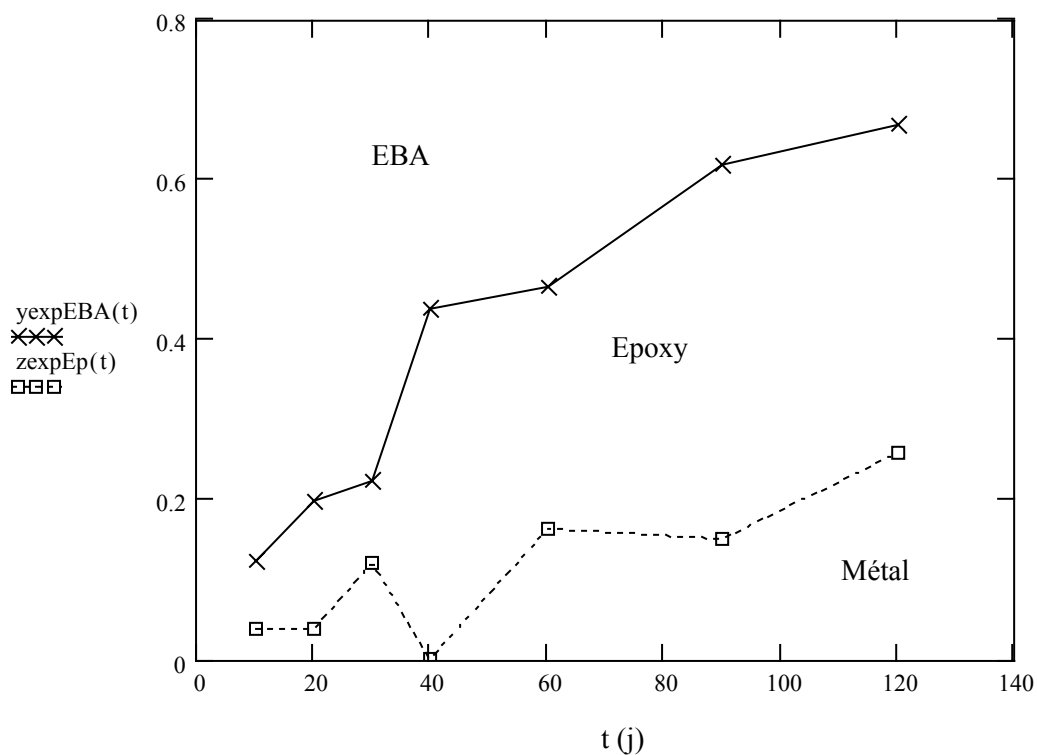


Figure V.28 : Evolution des largeurs de bandes aux interfaces

La Figure V.28 peut être décomposée en trois parties :

- En haut à gauche de la première transition (partie EBA), la rupture après pelage est exclusivement cohésive dans l'EBA. Les effets de l'eau ne se sont pas encore fait sentir, et la diffusion n'est pas significative.
- Entre les deux transitions, dans la zone nommée époxy, la diffusion a débuté sur les bords de l'échantillon. L'absorption d'eau dans ce domaine est plus importante et la transition d'une rupture cohésive dans l'EBA à une rupture adhésive à l'interface EBA/Ep à lieu. Elle se traduit par l'apparition d'un faciès de rupture montrant l'époxy sur la virole après pelage.
- La dernière zone, nommée métal, se situe après la deuxième transition de rupture et montre une forte absorption d'eau par l'époxy, ce qui provoque un affaiblissement de l'interface Ep/métal. C'est cette fois la partie métallique de la virole que nous observons après pelage.

Globalement, nous constatons que les deux courbes sont décalées dans le temps. Si nous excluons les tous premiers points expérimentaux, où nous avons vu que les phénomènes de dégradations étaient relativement faibles, les deux courbes semblent assez similaires. Elles suivent la même cinétique de diffusion, mais avec un certain temps de retard entre les deux transitions.

Le modèle fickien que nous utilisons pourrait à nouveau se révéler satisfaisant pour décrire les phénomènes de diffusion que nous observons à 35°C dans l'eau distillée. Il faut noter que cette décroissance à partir de 90 jours de vieillissement pourrait correspondre à une différence de coefficient de diffusion, plus important à cause de la présence simultanée des affaiblissements à l'interface EBA/Ep puis à l'interface Ep/métal.

La dégradation plus importante observée sur les Figures V.21 et V.22 permet de vérifier cette hypothèse. Finalement, le phénomène de vieillissement observé à 35°C est comparable à celui observé à 60°C sur des temps de vieillissements courts.

Nous essayons d'expliquer les phénomènes en considérant que le vieillissement de la zone interfaciale Ep/métal crée un chemin d'accès privilégié pour l'eau.

Toujours en considérant l'analyse de la progression du front de diffusion de l'eau, nous allons essayer de fournir des éléments de réponse à ce phénomène en raisonnant sur des concentrations critiques de décollement d'eau.

#### 5.4 CONCENTRATIONS CRITIQUES DE DECOLLEMENT

Jusqu'ici, nous avons déterminé grâce à l'équation (5.2) un coefficient de diffusion simulé  $D \sim 8,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , en fonction des paires expérimentales (t, y) que nous connaissions. Ce coefficient de diffusion doit représenter la meilleure valeur de D que nous cherchons.

Pour cette valeur déterminée, nous pouvons calculer une valeur critique de  $\hat{C}_c$  ( $Ki = (1 - \hat{C}) * \frac{\pi}{4}$ ) qui correspond à la concentration relative critique, où, en principe, la résistance cohésive de l'EBA est égale à la résistance adhésive de l'interface EBA/Ep.

C'est ce calcul qui nous a permis d'estimer la concentration critique de décollement à l'interface EBA/Ep de l'ordre de 63% (0,632) de la saturation.

Les Figures V.21 et V.22 montrent l'apparition d'une partie métallique dont nous avons estimé, Figure V.28, la position (z) en fonction du temps.

Si nous supposons que les deux types de rupture suivent la même cinétique fickienne et que le coefficient de diffusion D reste constant, nous pouvons estimer une seconde concentration critique normalement plus élevée puisque les deux transitions sont décalées.

Ces courbes sont représentées Figure V.29.

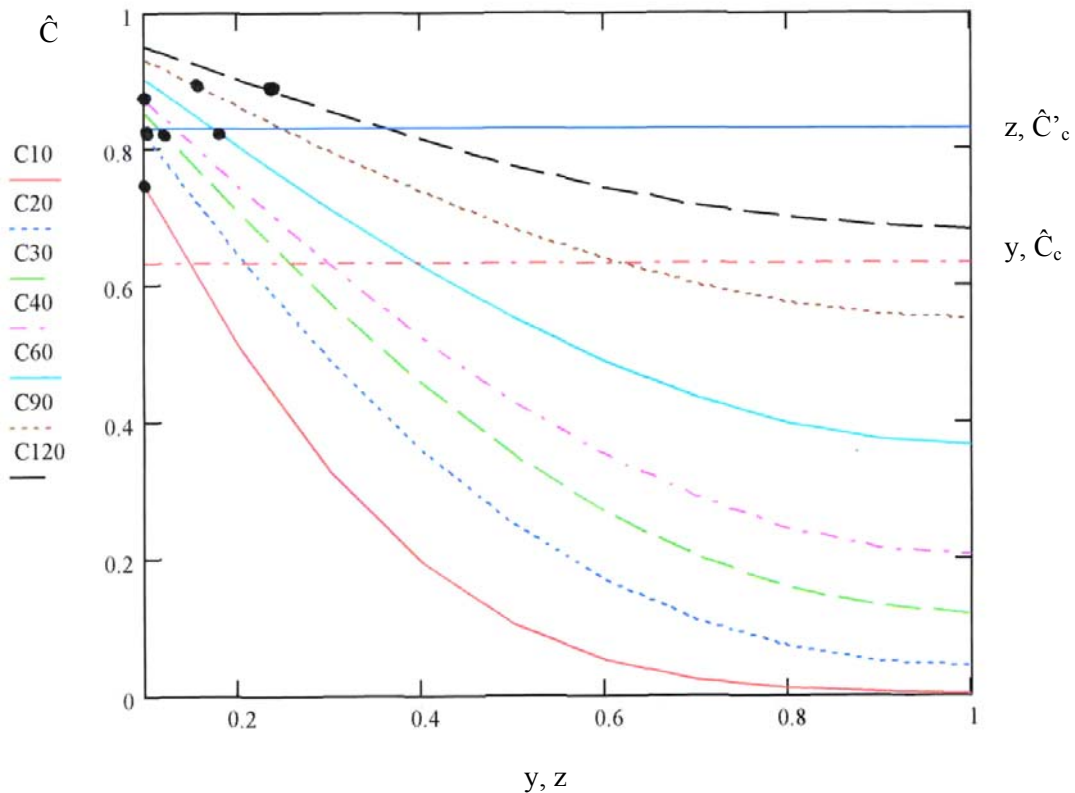


Figure V.29 : Estimation des concentrations critiques  $\hat{C}_c$  et  $\hat{C}'_c$  A 35°C

*Courbes correspondant à la concentration relative d'eau,  $\hat{C}$ , pour différents temps (C5=5jours, ....)*

La position de la transition de rupture cohésive dans l'EBA à adhésive à l'interface EBA/Ep est donnée par l'intersection de la droite horizontale définie par  $\hat{C} = 0,63$  avec une courbe de temps donnée.

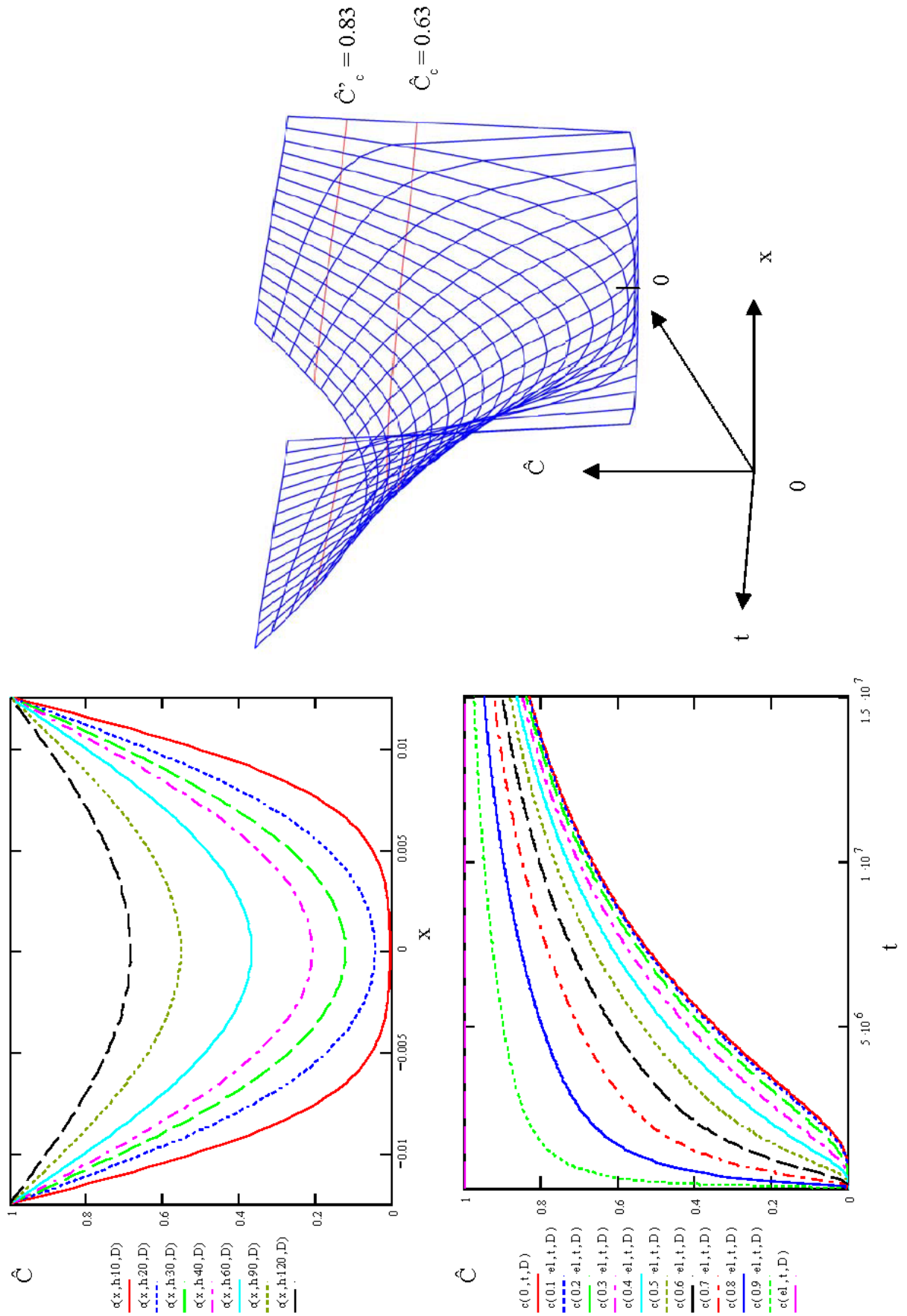


Figure V.30 : Représentation graphique 3D de la diffusion dans l'eau distillée à 35°C



A partir des valeurs expérimentales délimitant la transition de rupture adhésive à l'interface EBA/Ep à Ep/métal (Figure V.28), nous sommes maintenant en mesure de déterminer la concentration critique relative  $\hat{C}'_c$  en reportant les positions relatives  $z$  sur chacune des courbes fonction du temps.

Le résultat montre que les points oscillent autour d'une valeur moyenne de 0,83.

Nous pouvons constater que la deuxième concentration critique d'eau relative à la transition menant à l'interface Ep/métal est bien supérieure à celle de la première transition. Cependant, aux vues de l'ensemble des résultats, nous pouvons estimer que cette deuxième transition de rupture semble suivre une cinétique raisonnablement approximée par la théorie fickienne.

De la même manière qu'à 60°C, nous pouvons donner une représentation graphique en trois dimensions de la diffusion de l'eau à 35°C (Figure V.30).

A nouveau, cette combinaison des deux graphiques  $\hat{C}'$  en fonction de  $x$ , et  $\hat{C}'$  en fonction de  $t$ , nous permettent d'évaluer sur la représentation 3D de la diffusion des conditions limites de décollement en fonction d'un paramètre et des concentrations critiques définies au préalable. A nouveau,  $x$  fait référence au paramètre de l'équation (5.1).

Ceci nous a permis d'estimer un décollement total du revêtement après environ 175 jours de vieillissement.

## **6 COMPARAISON DES VIEILLISSEMENTS A 35°C ET 60°C**

Si nous comparons maintenant les résultats obtenus à 35°C avec ceux obtenus pour des vieillissements à 60°C, nous nous apercevons qu'il existe de nombreuses similitudes.

Nous avons vu qu'il existe deux valeurs de coefficient de diffusion de l'eau distincts pour chaque cas de figure (massique et tri-couche).

A chacun des coefficients de diffusion  $D$  sont associées deux estimations des concentrations critiques d'eau provoquant une transition de rupture cohésive EBA à adhésive EBA/Ep ( $\hat{C}_c$ ), et une transition de rupture adhésive EBA/Ep à Ep/métal ( $\hat{C}'_c$ ).

Le Tableau V.4 récapitule les résultats obtenus pour chaque paramètre en fonction de chaque température d'essai à savoir, les valeurs des coefficients de diffusion massique de l'époxy  $D_{ep}$ , les valeurs des coefficients calculé  $D$  et les concentrations critiques d'eau provoquant une transition de rupture à l'une ou l'autre des interfaces.

T (°C)	$D_p$ (m <sup>2</sup> /s)	D (m <sup>2</sup> /s)	$\hat{C}_c$	$\hat{C}'_c$
20	$1,5 \cdot 10^{-13}$			
<b>35</b>	<b><math>2,4 \cdot 10^{-13}</math></b>	<b><math>8,5 \cdot 10^{-12}</math></b>	<b>0,63</b>	<b>0,83</b>
40	$4,2 \cdot 10^{-13}$			
<b>60</b>	<b><math>5,6 \cdot 10^{-13}</math></b>	<b><math>1,5 \cdot 10^{-11}</math></b>	<b>0,5</b>	<b>0,64</b>

Tableau V.4 : Coefficients de diffusion et concentrations critiques en fonction de la température de vieillissement

Si nous comparons les coefficients de diffusion en fonction de la température, nous constatons que ceux obtenus à 35°C sont plus faibles que ceux obtenus à 60°C. Ceci paraît normal, car nous savons que la température active thermiquement les phénomènes suivant une loi de type Arrhénius. Ainsi, plus cette température est élevée, plus l'eau pénètre rapidement dans le matériau, et plus la dégradation est importante.

La connaissance des coefficients de diffusion apparents (films libres) et calculés (tri-couche), nous a permis de calculer, dans chaque cas, l'énergie d'activation  $E_a$  nécessaire à ces diffusions en utilisant les relations définies au Chapitre 1.

La Figure V.31 présente ces résultats.

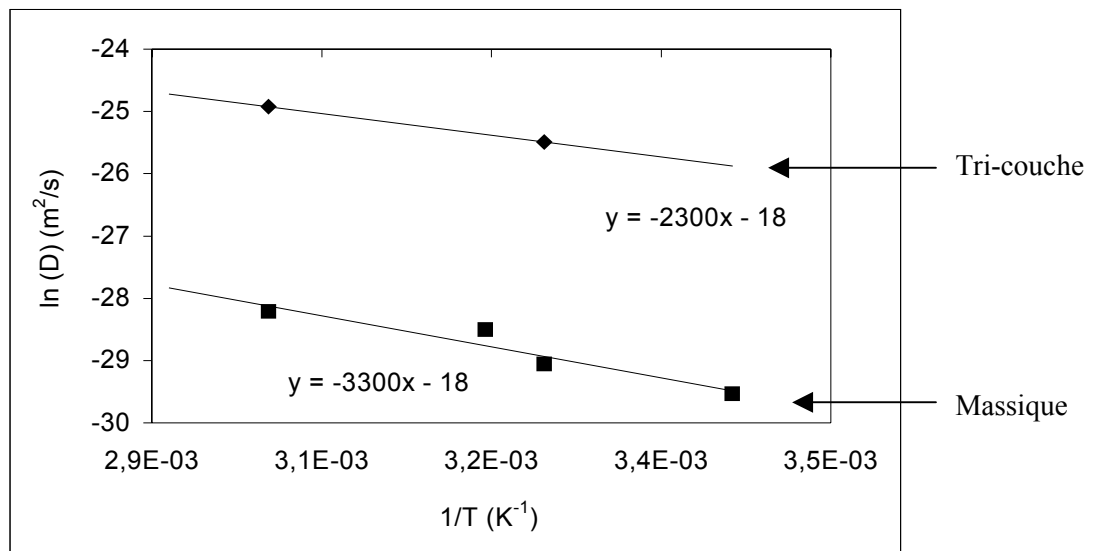


Figure V.31 : Evaluation de l'énergie d'activation des deux systèmes étudiés

D'après les résultats de la Figure V.31, montrant l'évolution de  $\ln(D)$  en fonction de  $(1/T)$ , nous avons évalué l'énergie d'activation des deux processus de diffusion au sein des films libres et de l'assemblage tri-couche à partir de l'équation (1.16) ( $D=D_0 \exp(-E_a/RT)$ ).

Le Tableau V.5 regroupe l'ensemble de ces résultats.

Systèmes	T (°C)	D (m <sup>2</sup> /s)	E <sub>a</sub> (kJ/mole)
Films libres	35	2,4 10 <sup>-13</sup>	27
	60	5,6 10 <sup>-13</sup>	
Système tri-couche	35	8,5 10 <sup>-12</sup>	19
	60	1,5 10 <sup>-11</sup>	

*Tableau V.5 : Détail des énergies d'activation calculées pour chaque matériau*

Ces résultats montrent que les deux processus ne sont pas thermiquement activés de la même manière. Comme nous l'avons remarqué en étudiant l'évolution des dégradations des échantillons après vieillissement, le phénomène est de toute façon plus lent à 35°C qu'à 60°C. Mais en outre, la valeur d'énergie d'activation que nous obtenons pour les films libres est environ une fois et demi plus élevée que celle obtenue sur le matériau tri-couche. Cette différence d'énergie d'activation est cohérente avec l'ensemble des résultats et confirme que le processus de diffusion interfaciale est énergétiquement plus facile que le phénomène de diffusion en volume sur film libres.

## 7 DISCUSSION

Cette partie à 35°C dans l'eau distillée nous a permis de voir que les phénomènes de vieillissement sont semblables à ceux observés à 60°C sur des échantillons simulant des « défauts de surface », mais décalés dans le temps. L'eau pénètre de chaque côté de la bande et provoque un décollement symétrique qui « descend » les interfaces. Le faciès initialement cohésif dans l'EBA devient adhésif à l'interface EBA/Ep, puis à l'interface Ep/métal. La cinétique de diffusion apparentée à une diffusion fickienne, nous a permis de déterminer un coefficient de diffusion  $D \sim 8,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , valable dans cette zone « interfaciale », et très supérieur au coefficient de diffusion massique  $D_{Ep} \sim 2,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  déterminé au Chapitre 3. Ce coefficient, très supérieur au coefficient massique de l'époxy, montre que la diffusion dans cet état est très rapide.

Les phénomènes observés étant semblables à ceux déjà traités à 60°C, les mêmes raisonnements s'appliquent pour l'augmentation du coefficient de diffusion  $D$  à l'interface par rapport au coefficient de

diffusion massique (phénomènes de capillarité, d'infiltration, modification structurale de l'époxy, contraintes résiduelles).

De manière générale, nous avons noté une dispersion très importante des points expérimentaux. Malgré les découpes réalisées sur les échantillons pour simuler des défauts de surface, l'énergie globale d'adhésion ne décroît que très sensiblement avec le temps de vieillissement.

Cependant, l'eau s'infiltre symétriquement de chaque côté de la bande, reproduisant le schéma de décollement observé à 60°C.

La détermination du coefficient de diffusion a donc posé les mêmes problèmes qu'à 60°C.

Il s'agit ici d'une estimation et bien que les résultats soient quelque peu faussés par la dispersion, il semble que la gamme sur laquelle se trouve le coefficient de diffusion soit correcte. Même si nous ne tenons pas compte de certains points expérimentaux qui posent problème, le coefficient de diffusion que nous estimons ne varie que très sensiblement. ( $D = 8,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  si nous ne tenons pas compte du point singulier à 40 jours de vieillissement).

Nous avons pu remarquer que les phénomènes sont beaucoup moins accentués à 35°C, ce qui est généralement attendu pour un phénomène thermoactivé. De plus, nous n'avons pas observé d'effets de bord prononcés. En revanche, il existe toujours cette zone métallique qui apparaît sur les bords de l'échantillon à partir de 90 jours de vieillissement, et qui provoque une décroissance, nettement observable sur le Figure V.24.

Nous avons émis l'hypothèse de l'existence d'une seconde transition de rupture à l'interface Ep/métal qui modifie la valeur du coefficient comme dans l'étude réalisée à 60°C. Il s'agit d'un développement intuitif qui s'appuie sur l'observation des échantillons, et non d'une démonstration mathématique qui mériterait d'être développée.

L'observation du coefficient de concentration critique relative  $\hat{C}'_c$  sur le graphique 3D de la diffusion indique qu'un décollement total n'est pas encore survenu.

Ce graphique prédit un décollement total du revêtement après environ 175 jours de vieillissement. Cette valeur est estimée à partir du coefficient de diffusion que nous avons calculé et il paraît nécessaire, étant donnée la dispersion, de la vérifier expérimentalement.

## **8 CONCLUSIONS**

Ce chapitre nous a permis d'étudier l'évolution du vieillissement d'échantillons simulant un « défaut de surface ». Ces « défauts de surface », créés artificiellement par la découpe des bandes polymères, ont montré qu'ils influent directement sur la façon dont vieillit le revêtement. Alors que le vieillissement est extrêmement faible sur des échantillons « sains », nous observons un décollement total des polymères après seulement 64 jours de vieillissement à 60°C dans l'eau distillée. Le type de diffusion est singulièrement différent. Alors qu'elle se faisait nécessairement par la masse sur les échantillons « sains », l'eau entre cette fois par les défauts créés et provoque un décollement symétrique de chaque

côté de la bande. La rupture initialement cohésive dans l'EBA, se transforme successivement en une rupture adhésive à l'interface EBA/Ep, de moindre énergie, puis adhésive à l'interface Ep/métal, sans grande résistance.

De plus, nous avons observé sur une même bande les trois types de rupture en fonction du temps de vieillissement.

Ainsi, nous avons déterminé que l'énergie d'adhésion globale du système est une combinaison de l'énergie cohésive et adhésive qui dépend de la largeur de bandes pelées. De ce point de vue, l'énergie d'adhésion est aussi une fonction de la diffusion puisqu'elle dépend de l'évolution de la largeur de bande décollée.

Une fois la dégradation amorcée, nous avons noté que l'interface EBA/Ep est rapidement atteinte. Nous avons donc évalué une cinétique de diffusion, à partir d'un modèle fickien, qui nous permettrait d'estimer un coefficient de diffusion valable dans cette zone.

D'après le modèle de Crank, et en utilisant nos résultats expérimentaux, nous avons estimé un coefficient de diffusion  $D \sim 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  pour un vieillissement à 60°C dans l'eau distillée. Bien qu'il existe des effets de bord non négligeables, ce coefficient de diffusion semble compatible avec nos données expérimentales.

Ce coefficient de diffusion est très supérieur au coefficient de diffusion massique que nous obtenons ( $D_{ep} = 5,6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Ceci signifie que la diffusion est très rapide aux interfaces. Une fois le phénomène déclenché, l'eau s'infiltre rapidement et facilite le décollement des polymères. Nous supposons que cette diffusion peut s'effectuer soit en infiltrant les zones proches de l'interface, soit par transport capillaire dans les micropores ou lacunes de la matière, préexistante dans les zones interfaciales.

Par la suite, nous avons observé un phénomène annexe à celui-ci qui apparaît dès 30 jours de vieillissement à 60°C. La partie métallique de l'échantillon est mise à nu sur les bords, ce qui accroît vraisemblablement le coefficient de diffusion. Dans ce cas, il faut considérer la diffusion à la fois à l'interface EBA/Ep et à l'interface Ep/métal.

Les deux cinétiques de diffusion paraissent semblables mais décalées dans le temps.

Dans les deux cas, nous avons déterminé une concentration critique de décollement des bandes au delà desquelles le décollement est total, et ce, quelle que soit la concentration d'eau présente dans le matériau.

La première transition correspondant à l'interface EBA/Ep a donné une concentration relative d'eau d'environ 50%.

La seconde transition, estimée à environ 64%, a été déterminée grâce aux valeurs expérimentales définissant le passage d'une rupture adhésive à l'interface EBA/Ep à l'interface Ep/métal.

Les essais réalisés à 35°C ont donné des résultats globalement assez similaires à ceux obtenus à 60°C, mais de manière décalée dans le temps. La température plus faible n'a pas endommagé le matériau aussi rapidement. Les temps de vieillissement pourtant importants, ne nous ont pas permis d'observer un décollement total des bandes polymères.

Cependant, les phénomènes de vieillissement sont semblables, avec une cinétique plus lente. L'eau a pénétré dans le matériau par les défauts créés artificiellement, ce qui a facilité un décollement symétrique la bande de chaque côté des bords. Nous avons observé les mêmes interfaces, et les mêmes types de dégradation.

Ces similitudes nous ont permis de proposer le même type de modèle de diffusion qu'à 60°C, à nouveau en tenant compte de nos résultats expérimentaux.

Malgré une dispersion importante nous avons déterminé un coefficient de diffusion  $D \sim 8,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  à nouveau *environ trente fois supérieur au coefficient de diffusion massique*. Nous n'avons pas observé d'effets de bord apparents, mais l'apparition de cette zone métallique à partir de 90 jours de vieillissement.

Ainsi, nous avons déterminé les concentrations critiques relatives en eau associées aux deux interfaces. La première, liée à l'interface EBA/Ep a été estimée à environ 63%. La seconde, associée à l'interface Ep/métal, à environ 83%.

Dans les deux cas, ces pourcentages d'eau sont plus importants à 35°C qu'à 60°C.

Enfin, grâce à ces deux coefficients de diffusion, nous avons établi l'énergie d'activation du système tri-couche. En accord avec le fait que la température active les phénomènes de dégradation. Ainsi, nous trouvons que l'énergie d'activation du tri-couche est plus faible que celle du matériau massique.

Malgré certaines difficultés non négligeables concernant l'étude de dégradation des revêtements découpés, liées pour une grande partie à un certain manque d'homogénéité des échantillons, le résultat central de ce chapitre est que nous avons pu montrer que:

- L'époxy est le matériau le plus faible de l'assemblage
- La pénétration de l'eau par les défauts de surface est accélérée par rapport au comportement dans l'époxy seul.

## CHAPITRE 6

# INFLUENCE DE LA SALINITE DU MILIEU DE VIEILLISSEMENT ET DE LA PROTECTION CATHODIQUE

CHAPITRE 6 :

INFLUENCE DE LA SALINITE DU MILIEU DE VIEILLISSEMENT  
ET DE LA PROTECTION CATHODIQUE

---

<b>1</b>	<b>VIEILLISSEMENT EN SOLUTION SALINE .....</b>	<b>166</b>
1.1	VIEILLISSEMENT A 35°C.....	167
1.2	VIEILLISSEMENT A 60°C.....	168
1.3	COMPARAISON AVEC UN VIEILLISSEMENT DANS L'EAU DISTILLEE.....	169
<b>2</b>	<b>LA PROTECTION CATHODIQUE .....</b>	<b>172</b>
2.1	LE MONTAGE .....	172
2.2	EFFET DE LA PROTECTION CATHODIQUE SUR LE VIEILLISSEMENT .....	173
2.2.1	Comparaison avec un vieillissement sans protection cathodique ..	175
2.3	ETUDE DE L'ENERGIE D'ADHESION DU SYSTEME .....	178
2.3.1	Vieillissement à 50 et 60°C.....	178
2.3.2	Comparaison avec un vieillissement « simple » à 60°C .....	179
2.3.3	Vieillissement à 35°C.....	181
2.4	EFFET DU PH DE LA SOLUTION .....	184
2.4.1	Influence d'une solution à pH10 à 60°C .....	185
2.4.2	Comparaison avec un vieillissement sous protection cathodique ..	186
<b>3</b>	<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>188</b>



Une considération importante de la durabilité des revêtements polymères est l'influence de la protection cathodique sur leur décollement.

Nous avons donc réalisé plusieurs campagnes d'essais, susceptibles de nous renseigner sur ce phénomène.

Comme nous l'avons expliqué au Chapitre 1, la protection cathodique se révèle bénéfique lorsqu'il existe des défauts ponctuels de revêtement qui mettent le métal de la canalisation en contact avec le milieu extérieur. Dans ce cas, la protection cathodique fonctionne en abaissant le potentiel du métal par rapport à celui du sol pour minimiser la corrosion.

Cette technique, appliquée dans notre cas par potentiel imposé, a été mise en place sur des échantillons simulant un « défaut de surface ».

L'ensemble des essais de vieillissement a été réalisé dans un électrolyte conducteur de NaCl (1g/l) à diverses températures.

Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu dans cette partie de l'étude, nous avons choisi de décomposer ce chapitre en deux parties :

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'effet que peut produire un changement électrolytique sur le vieillissement du revêtement.

Puis, dans un second temps, nous essayerons de comprendre plus en détail le rôle que joue le paramètre protection cathodique en température sur les différents vieillissements.

## **1 VIEILLISSEMENT EN SOLUTION SALINE**

Comme nous l'avons évoqué au Chapitre 1, la mise en place d'un système de protection cathodique nécessite de travailler en milieu conducteur. En accord avec notre partenaire industriel, ce choix s'est porté sur une solution saline à une concentration en sel de 1g/l.

Jusqu'à présent, nous avons réalisé l'ensemble des vieillissements en eau distillée. Il est donc nécessaire, dans un premier temps, d'étudier l'effet d'un changement d'électrolyte sur le vieillissement des revêtements.

Ces vieillissements sont réalisés à 35 et 60°C dans une solution d'eau distillée contenant du sel (NaCl) pur à 99% et ajouté en proportion d'un gramme par litre.

Le protocole de vieillissement reste identique à celui utilisé dans les précédents chapitres. C'est à dire que nous avons étudié des échantillons simulant « un défaut de surface », plongés dans un bain salin thermostaté à la température de l'essai.

Le vieillissement achevé, les échantillons ont été testés grâce à l'essai de pelage à angle contrôlé avec une vitesse constante  $v=5\text{mm/min}$ .

### 1.1 VIEILLISSEMENT A 35°C

Dans un premier temps nous avons considéré l'évolution de l'énergie d'adhésion du système tri-couche vieilli en solution saline à 35°C (Figure VI.1).

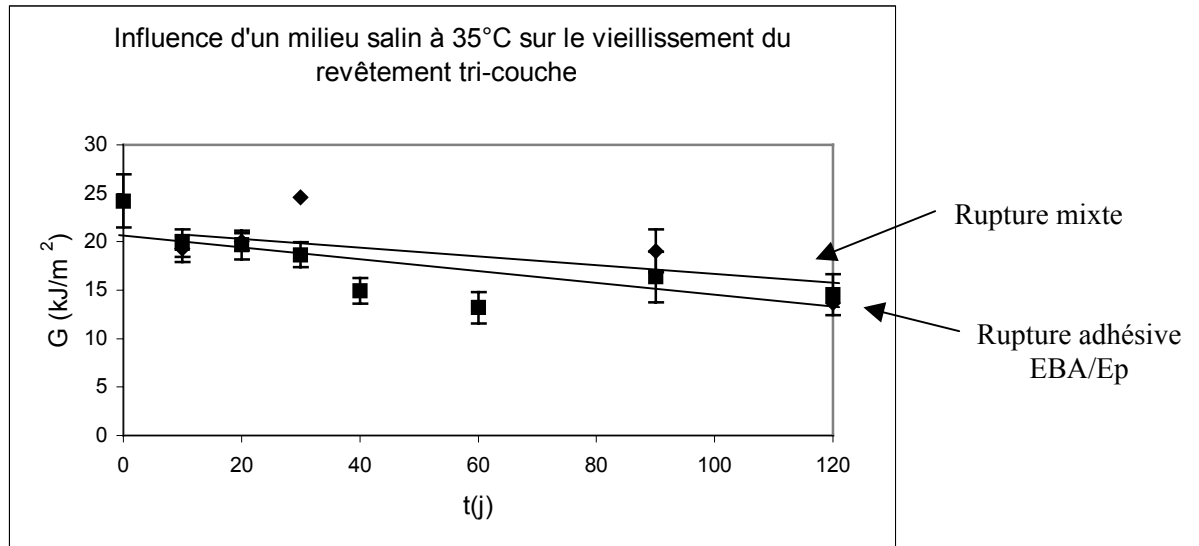


Figure VI.1 : Influence d'un milieu salin à 35°C sur le vieillissement du revêtement tri-couche  
(avec défauts de surface)

- Les symboles « carrés » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture mixte (cohésive EBA et adhésive EBA/Ep).
- Les symboles « losanges » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface EBA/Ep.

Ce vieillissement à 35°C nous permet d'observer deux types d'énergies d'adhésion différentes associées aux faciès de ruptures :

- Une rupture mixte à la fois cohésive dans l'EBA, située au centre de la bande pelée, et adhésive à l'interface EBA/Ep, observable sur les bords de la bande. Ces deux types de rupture coexistent sur la même bande.

La présence de ce faciès de rupture mixte nous oblige à déterminer l'énergie d'adhésion du système en tenant compte de l'énergie cohésive et adhésive, calculée suivant l'équation déterminée au Chapitre 5 :

$$G(t) = y G_{EBA/Ep} + (1-y) G_{EBA}.$$

- Une rupture totalement adhésive à l'interface EBA/Ep, directement calculée à partir des valeurs expérimentales et d'énergie d'adhésion relativement stable sur la période d'essai.

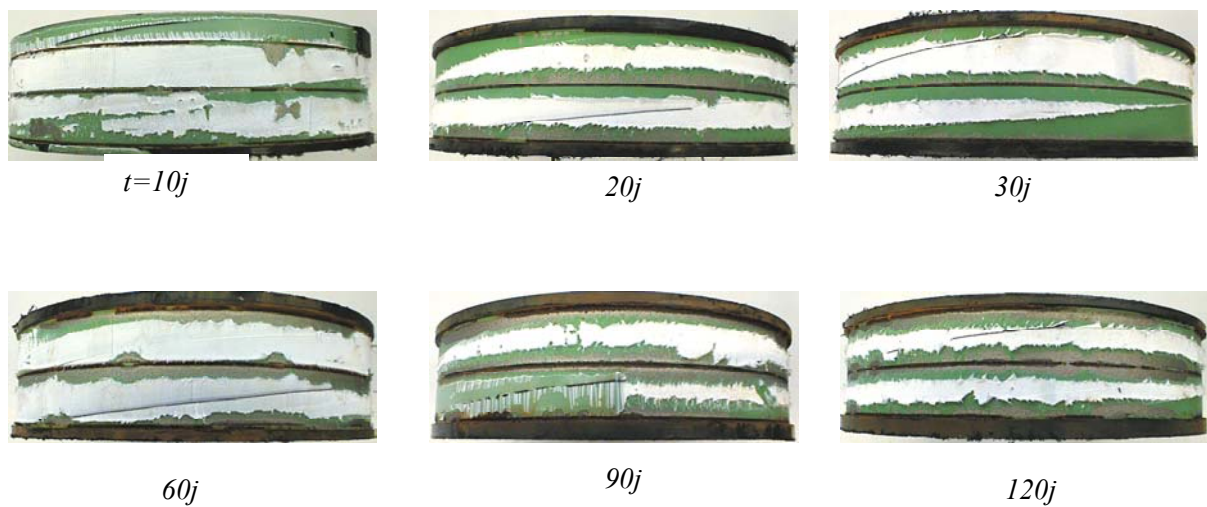
Dans les deux cas, nous remarquons que cette énergie d'adhésion est faiblement décroissante.

Si nous observons maintenant plus en détail les faciès de rupture après pelage, nous observons des modes de rupture semblables à ceux identifiés postérieurement aux vieillissements dans l'eau distillée à même température (Figure VI.2).

Le décollement se fait progressivement et de manière symétrique de chaque côté de la bande de pelage.

La largeur de l'EBA (partie blanche centrale) diminue progressivement au cours du temps, pour laisser place à un décollement à l'interface EBA/Ep (partie verte externe).

Les derniers vieillissements (90 et 120 jours) nous permettent même d'observer une faible partie métallique sur les extrémités de l'échantillon.



*Figure VI.2 : Faciès de rupture après pelage d'échantillons vieillis à 35°C en solution saline (NaCl 1g/l), (côté viroles)*

## 1.2 VIEILLISSEMENT A 60°C

Nous avons réalisé les mêmes essais à 60°C en milieu salin afin de savoir si la température modifiait le comportement des polymères en vieillissement.

La Figure VI.3 présente l'évolution de l'énergie d'adhésion du revêtement vieilli à 60°C en milieu salin en fonction du temps.

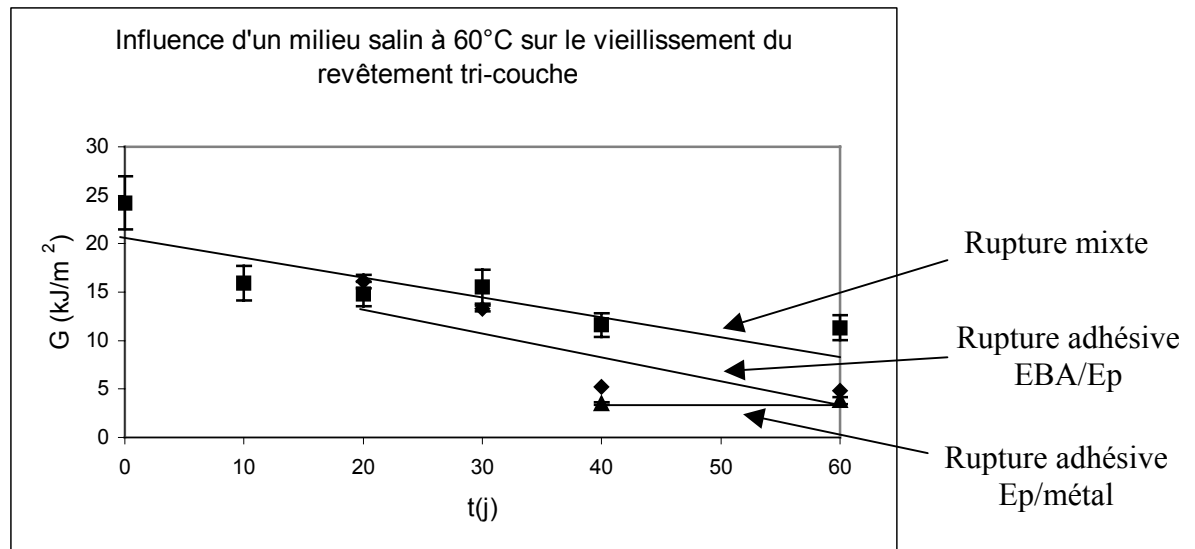


Figure VI.3 : Influence d'un milieu salin à 60°C sur le vieillissement du revêtement tri-couche

- Les symboles « carrés » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture mixte (cohésive EBA et adhésive EBA/Ep).
- Les symboles « losanges » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface EBA/Ep.
- Les symboles « triangles » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface Ep/métal.

Tout comme pour les vieillissements réalisés à 60°C dans l'eau distillée, nous notons la présence des trois types de faciès de rupture, qui apparaissent successivement au cours du vieillissement. La dégradation semble se produire de manière identique :

- Tout d'abord, nous observons une décroissance de la partie de rupture cohésive dans l'EBA.
- Ensuite, nous voyons apparaître une partie adhésive à l'interface EBA/Ep, elle aussi décroissante au cours du temps.
- Enfin un décollement total de la bande intervient à l'interface Ep/métal. Ce décollement est associé à une énergie d'adhésion relativement faible.

### 1.3 COMPARAISON AVEC UN VIEILLISSEMENT DANS L'EAU DISTILLÉE

Nous avons remarqué que l'ensemble des phénomènes se produit quasiment aux mêmes temps de vieillissement qu'il s'agisse d'eau distillée ou de solution saline « simple ».

Nous avons donc voulu rechercher des différences de comportement entre ces deux milieux.

La Figure VI.4 présente une comparaison de l'énergie d'adhésion des deux milieux de vieillissement à 60°C en fonction du temps.

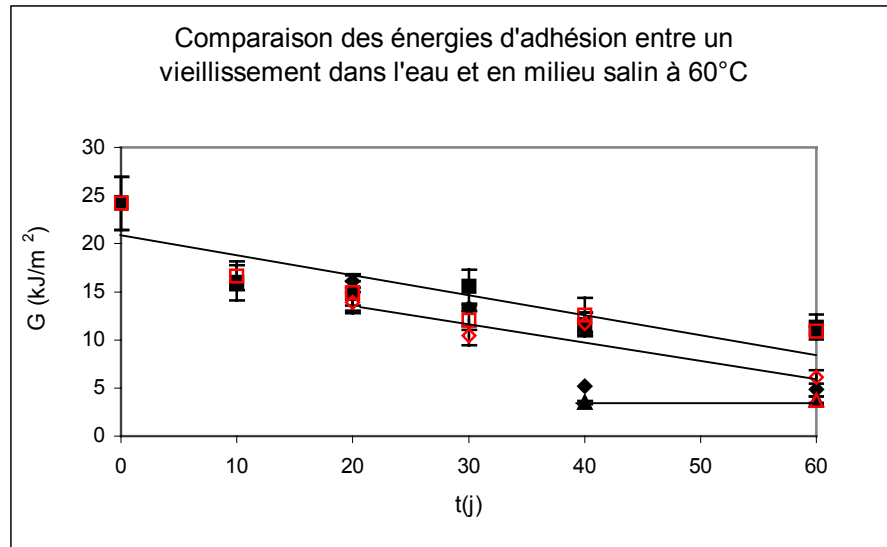


Figure VI.4 : Comparaison des énergies d'adhésion entre un vieillissement dans l'eau distillée et en solution saline à 60°C.

Nous avons conservé la même légende que celle utilisée sur les précédentes figures :

- Les symboles « carrés » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture mixte (cohésive EBA et adhésive EBA/Ep)
- Les symboles « losanges » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface EBA/Ep.
- Les symboles « triangles » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface Ep/métal.

La comparaison entre le vieillissement en milieu salin et dans l'eau distillée se fait de la manière suivante :

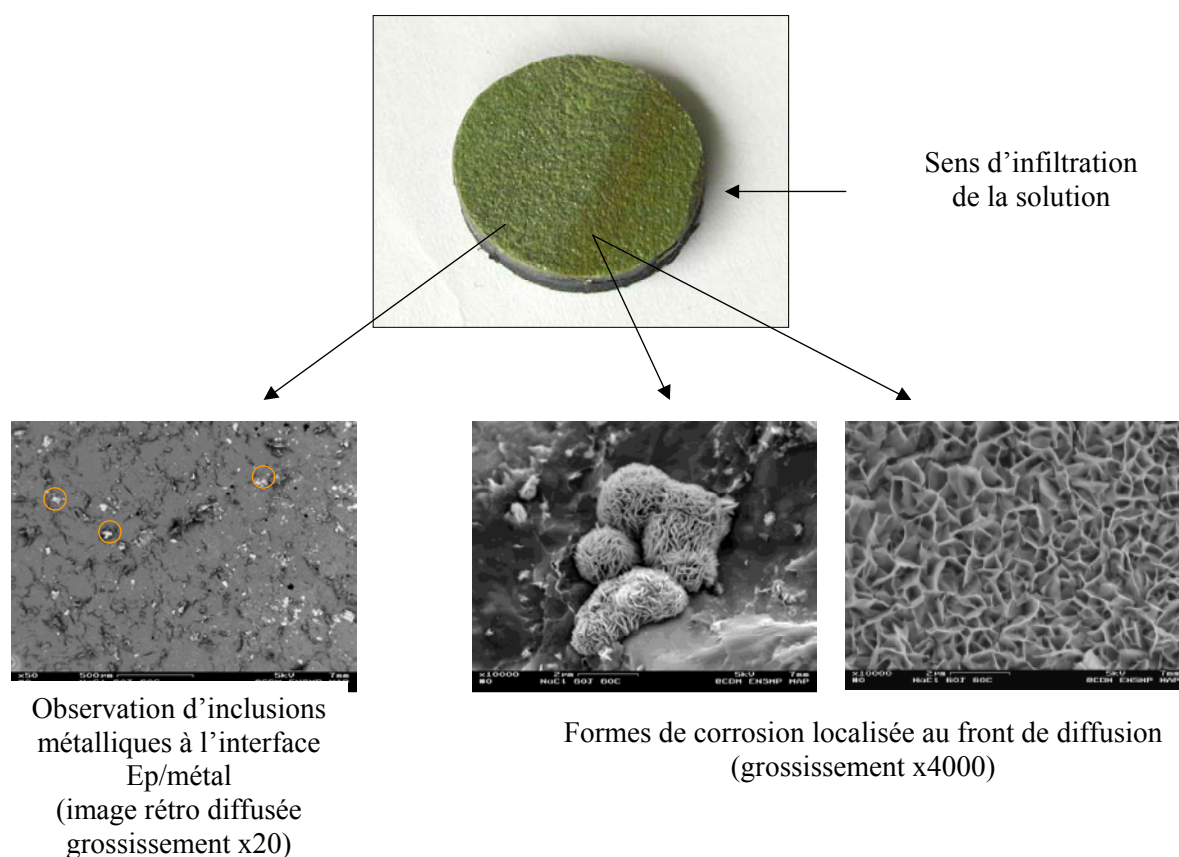
- Les symboles « noirs » représentent les énergies d'adhésion obtenues après vieillissement à 60°C en solution saline.
- Les symboles « rouges » représentent les énergies d'adhésion obtenues après vieillissement dans l'eau distillée.

Ce résultat nous permet de constater que la différence de vieillissement entre les deux milieux est relativement faible. De prime abord, il semble que le vieillissement en milieu salin soit quelque peu moins violent que celui dans l'eau distillée.

Cependant, l'écart entre les deux courbes reste faible et, compte tenu des dispersions parfois importantes entre résultats, les courbes peuvent être quasiment confondues [Tai et Szklarska (1993)].

Le changement de milieu ne semble donc pas modifier de façon significative le vieillissement du revêtement tri-couche, en tout cas sur cette période de vieillissement.

D'un point de vue microscopique, nous n'avons pas observé de réelles différences entre les deux types de vieillissement, notamment pour le faciès de rupture cohésive dans l'EBA et adhésive à l'interface EBA/Ep. En revanche, une observation plus détaillée du faciès de rupture adhésif à l'interface Ep/métal montre des traces de corrosion assez prononcées sur les bandes pelées pour les vieillissements en solution saline. La Figure VI.5 présente une partie d'un tel faciès de rupture. Elle est extraite d'une bande pelée vieillie 60 jours en solution saline (NaCl 1g/l) à 60°C.



*Figure VI.5 : Phénomène de corrosion localisée à l'interface Ep/métal après vieillissement à 60°C en solution saline (NaCl 1g/l)*

*Observation sur la surface de rupture de la bande*

Les inclusions de grenaille piégées lors de la préparation de surface du métal interagissent apparemment plus violemment en solution saline. Le sel, même présent en faible quantité, accroît les phénomènes de corrosion lorsqu'il entre en contact avec les parties métalliques.

### Remarque

En tout état de cause, une concentration d'un gramme par litre de sel n'est pas suffisante pour observer des modifications significatives du comportement des matériaux, du moins sur les types de décollement observés.

Les résultats obtenus au Chapitre 3 sur le vieillissement des matériaux massiques montrent les mêmes types de dégradations pour un vieillissement dans l'eau distillée et en milieu salin (NaCl 1g/l) à 35 et 60°C. Les faciès de rupture sont très semblables.

Par contre, il paraît important de tenir compte de la concentration en sel. En effet, des essais complémentaires de gravimétrie ont montré qu'à une concentration plus élevée en sel de 30g/l, l'absorption est inférieure. L'absorption de l'époxy à 60°C passe de 2.3% après 2000 heures de vieillissement en solution saline (NaCl 30g/l) à environ 1.9% en solution saline (NaCl 1g/l) dans les mêmes conditions de vieillissement.

Ce dernier *limite le processus de dégradation*, en bloquant très certainement les sites d'absorption.

## 2 LA PROTECTION CATHODIQUE

Cette partie du travail consiste à étudier le vieillissement des échantillons tri-couche sous protection cathodique.

### 2.1 LE MONTAGE

Nous avons conçu et mis au point un système nous permettant de connaître les effets de la protection cathodique en température sur le vieillissement du matériau tri-couche.

L'ensemble du dispositif, présenté Figure VI.6, est placé dans une cuve thermostatée pour assurer une température constante au cours de l'essai.

Il fonctionne par potentiel imposé et se compose de trois parties :

- Une première partie comportant un bac de vieillissement contenant 20 litres de soluté dans lequel reposent les échantillons assimilés aux électrodes de travail, lesquels baignent dans un électrolyte NaCl 1g/l régénéré en oxygène par un bullage d'air à 200 ml/min.
- Une seconde partie, isolée de la première mais baignant dans le même électrolyte (NaCl 1g/l) comprend l'électrode de référence Ag/AgCl ainsi que la contre électrode de platine. Cet ensemble, relié au dispositif par un pont salin, se trouve, en pratique, isolé des échantillons afin d'éviter toute contamination.
- Une troisième partie, reliant tout le système électrique à un potentiostat, permet d'assurer au dispositif la fourniture d'une différence de potentiel constant à -1V.

L'ensemble du système est placé dans une cuve thermostatée qui assure une température constante au cours de l'essai. Ce système est inspiré d'un test classique issu de la norme de spécification britannique (British Gas Specification PS/CW6) [Watts et Castle (1984), Kamimura et Kishikawa (1998)].

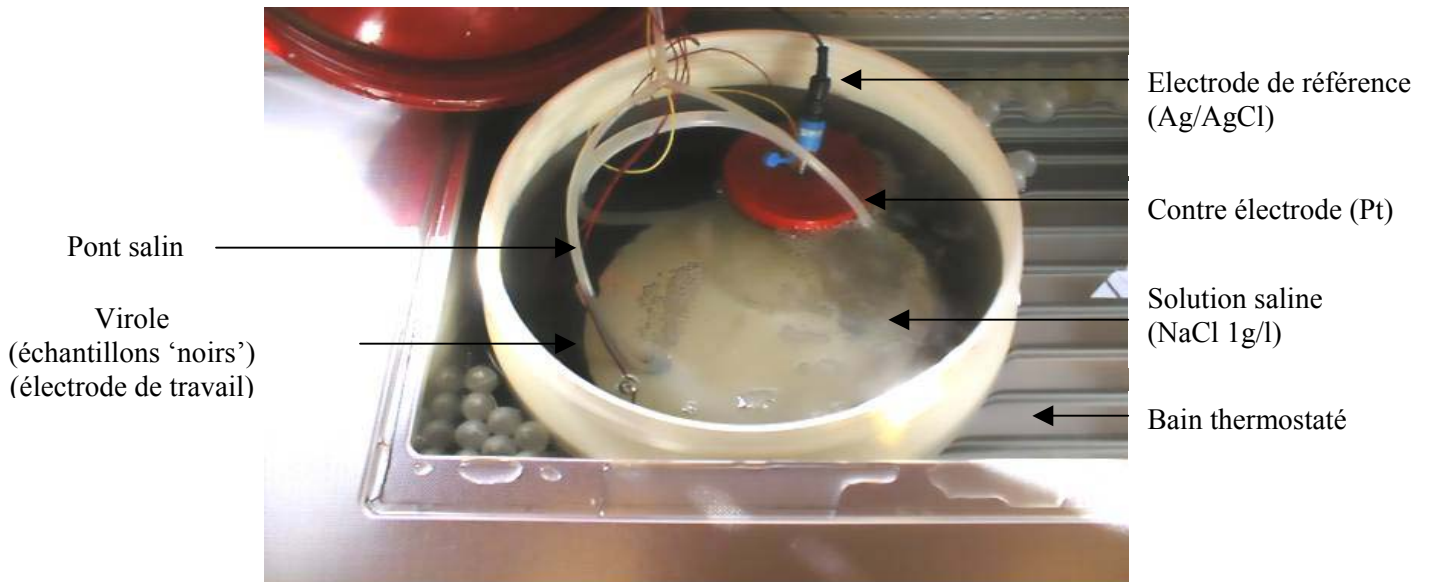


Figure VI.6 : Système de protection cathodique

Pour connaître l'effet de la protection cathodique sur le vieillissement du système tri-couche, nous avons réalisé trois campagnes d'essais à 35, 50 et 60°C sur des échantillons simulant un « défaut de surface ». Les vieillissements d'une durée respective de 4, 8, 12 et 16 semaines ont été doublés pour chaque période et chaque température.

L'application d'un tel système de vieillissement s'avère délicat. En effet, nous sommes obligés de tenir compte de plusieurs paramètres de vieillissement simultanément, ce qui complique l'analyse des résultats. Toutefois, nous allons essayer d'isoler les phénomènes de vieillissement pour observer l'effet de la protection cathodique sur le système tri-couche.

## 2.2 EFFET DE LA PROTECTION CATHODIQUE SUR LE VIEILLISSEMENT

La Figure VI.7 présente l'énergie d'adhésion du système pour chaque température étudiée (35, 50 et 60°C) après 8 semaines de vieillissement sous protection cathodique.

Cet essai va nous permettre de connaître l'effet de la température couplée à la protection cathodique sur une même durée de vieillissement.



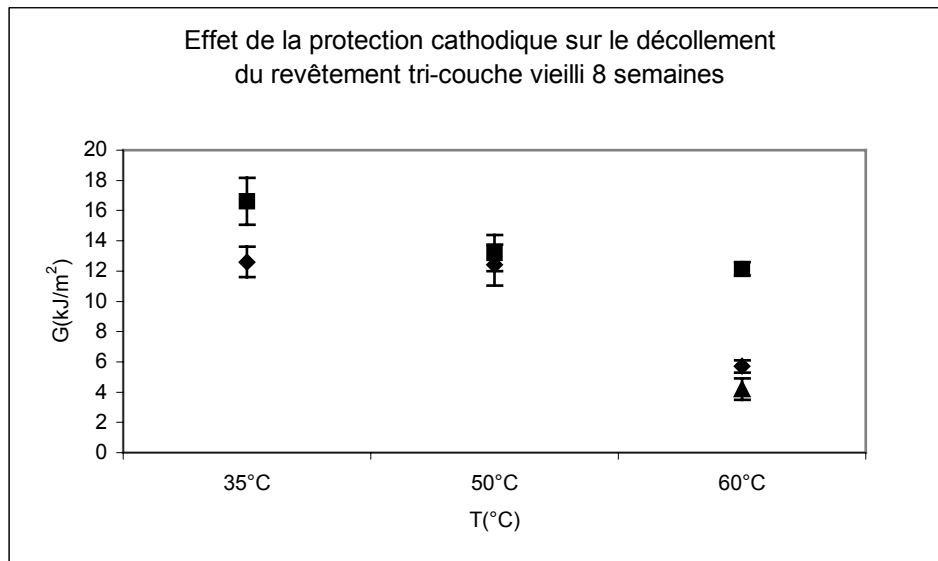


Figure VI.7 : Effet de la protection cathodique sur le décollement du revêtement tri-couche vieilli 8 semaines

- Les symboles « carrés » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture mixte (cohésive EBA et adhésive EBA/Ep).
- Les symboles « losanges » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface EBA/Ep.
- Le symbole « triangle » représente l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface Ep/métal.

De manière générale, nous pouvons observer des comportements différents en fonction des températures de vieillissement adoptées.

- A 35°C, nous observons deux types de ruptures avec des énergies d'adhésion différentes. Une énergie d'adhésion, assez élevée, est reliée au faciès de rupture mixte et une énergie d'adhésion plus faible est reliée au faciès de rupture totalement adhésif à l'interface EBA/Ep.

- A 50°C, nous observons les deux même types d'énergie d'adhésion associées aux mêmes faciès de rupture. Nous constatons cependant que l'écart d'énergie entre les deux est relativement faible.

- A 60°C, nous observons en plus des deux régimes précédemment identifiés à 35 et 50°C, une troisième énergie d'adhésion, relativement faible et associée cette fois à une rupture totalement adhésive à l'interface Ep/métal.

Nous pouvons noter, tout comme au Chapitre 5, qu'à chaque température nous avons observé, des ruptures mixtes sur les bandes, dues à la présence des « défauts de surface ».

Globalement, l'énergie d'adhésion associée au faciès de rupture cohésif est plus importante que celle associée aux faciès adhésifs.

Enfin, nous avons décelé à 60°C un faciès de rupture adhésif à l'interface Ep/métal de très faible énergie qui n'existait pas auparavant.

### 2.2.1 Comparaison avec un vieillissement sans protection cathodique

Afin d'obtenir une idée de l'effet qu'exerce la protection cathodique sur le décollement du revêtement, nous avons comparé le vieillissement d'échantillons sous protection cathodique en en solution saline (NaCl 1g/l).

Les résultats présentés sur la Figure VI.8 comparent l'adhésion avec et sans protection cathodique pour des échantillons vieillis 8 semaines à 35, 50 et 60°C.

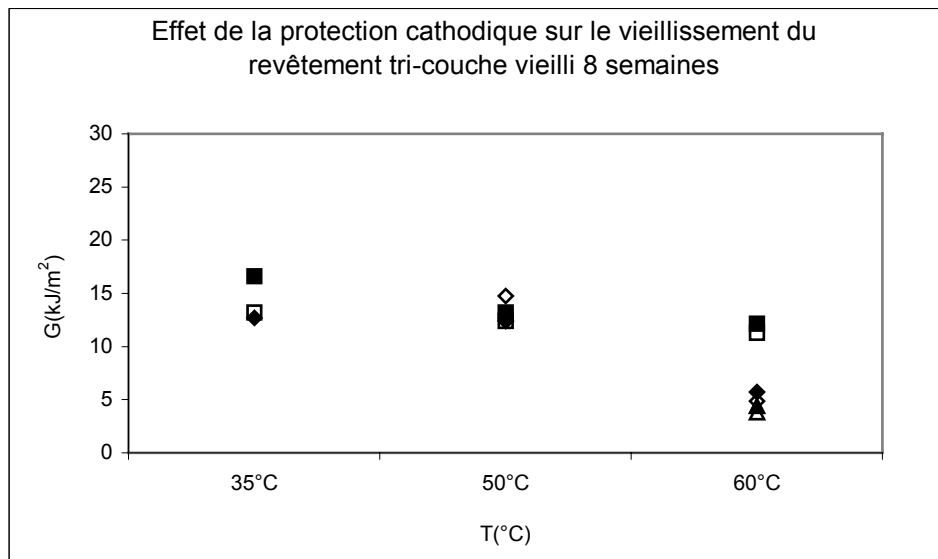


Figure VI.8 : Effet de la protection cathodique sur le vieillissement du revêtement tri-couche vieilli 8 semaines

- Les symboles « carrés » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture mixte (cohésive EBA et adhésive EBA/Ep)
- Les symboles « losanges » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface EBA/Ep.
- Les symboles « triangles » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface Ep/métal.

La comparaison entre le vieillissement avec protection cathodique et sans protection cathodique se fait de la manière suivante :

- Les symboles « pleins » représentent les énergies d'adhésion obtenues sous protection cathodique.
- Les symboles « creux » représentent les énergies d'adhésion obtenues sans protection cathodique.

Quel que soit le faciès de rupture, nous constatons que l'énergie d'adhésion décroît globalement avec la température de vieillissement.

Nous observons que l'énergie globale d'adhésion associée à une rupture de type mixte cohésive dans l'EBA et adhésive à l'interface EBA/Ep, est supérieure à celle associée aux ruptures totalement adhésives à l'interface EBA/Ep ou Ep/métal.

C'est un phénomène que nous avons déjà observé dans d'autres conditions.

De même, le seul cas d'une rupture adhésive à l'interface Ep/métal se trouve dans les conditions de température les plus importantes (60°C) et correspond à l'énergie de rupture la plus faible.

Quant à la distinction entre des conditions avec ou sans protection cathodique, il est assez difficile de conclure. Cependant, nous pouvons tout de même noter deux grandes tendances qui distinguent les résultats à 35 de ceux à 50°C et 60°C.

Les énergies d'adhésion associées aux faciès de rupture mixte, suggèrent que la protection cathodique puisse limiter la perte d'adhérence.

En effet celle-ci paraît sensiblement plus importante avec protection cathodique que sans protection cathodique, même si les écarts entre énergie restent faibles.

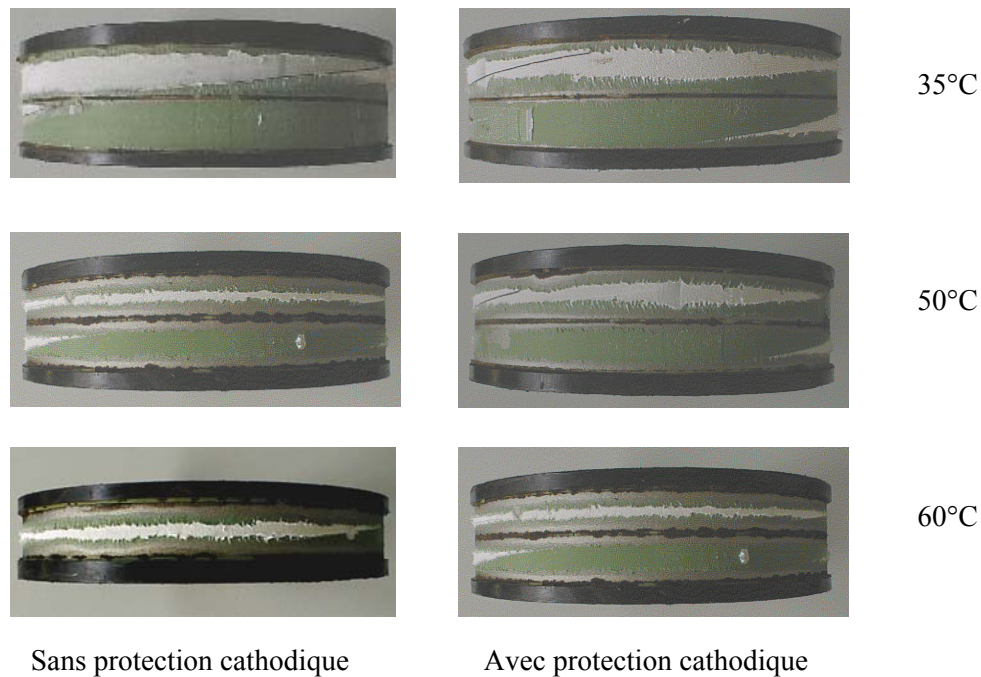
En ce qui concerne les énergies d'adhésion associées aux faciès de rupture adhésifs à l'interface EBA/Ep, il est très difficile de conclure. Les écarts entre énergies sont extrêmement faibles, et ce à chaque température, voire parfois inexistantes (35°C). Dans la majorité des cas, des décollements précoces se produisent autour des « défauts de surface », et sont exacerbés par la présence d'une protection cathodique (application d'un potentiel) [Watts et Castle (1984)]. Dans notre cas, il est possible que l'effet du potentiel soit devancé par celui de la température.

En tout cas, la différence entre les résultats obtenus est faible et suggère que la présence de protection cathodique joue un rôle mineur, plus ou moins masqué par l'effet de la température de vieillissement dans les conditions que nous avons choisies.

Ces valeurs de l'énergie d'adhésion sont confirmées par l'observation des faciès de rupture des échantillons après pelage.

La Figure VI.9 présente une comparaison des faciès de rupture des échantillons vieillis 8 semaines avec et sans protection cathodique.

On remarque bien qu'il n'existe pas de différences significatives des faciès de rupture entre les échantillons vieillis avec et sans protection cathodique.



*Figure VI.9 : Observation des faciès de rupture des échantillons vieillis 8 semaines sans et avec protection cathodique, (côté viroles)*

Tout comme pour les vieillissements d'échantillons simulant un « défaut de surface » sans protection cathodique, nous observons une progression symétrique du décollement de chaque côté des bords de l'échantillon. La partie centrale correspondant à la rupture cohésive dans l'EBA (partie blanche) recouvre, en partie, la partie adhésive à l'interface EBA/Ep (partie verte). Même à 35°C, nous observons une petite partie de rupture à l'interface Ep/métal, qui découvre le métal sur l'extrême limite latérale des échantillons.

Avec ou sans protection cathodique et pour une même température d'essai, nous avons constaté des faciès de rupture quasi semblables. L'effet potentiel de la protection cathodique n'apparaît pas clairement. Les largeurs de bande cohésives et adhésives mesurées après essais sont très proches les unes des autres.

L'augmentation de température accroît les phénomènes de décollement. La largeur de bande centrale correspondant à la rupture cohésive dans l'EBA diminue avec la température quel que soit le vieillissement. Il en est de même pour la partie adhésive à l'interface EBA/Ep.

### 2.3 ETUDE DE L'ENERGIE D'ADHESION DU SYSTEME

Comme nous l'avons vu au précédent paragraphe, il semble qu'à 50 et 60°C la température prédomine sur l'effet de la protection cathodique. Dans ces deux cas, nous n'avons pas pu clairement conclure à un quelconque effet de la protection cathodique, certainement active mais masquée par l'effet de la température.

Nous avons voulu savoir s'il en était de même à plus long terme. Nous avons regardé l'évolution de l'énergie d'adhésion en fonction du temps à chacune des températures citées, toujours en appliquant une protection cathodique à une différence de potentiel de  $-1V$ .

#### 2.3.1 Vieillissement à 50 et 60°C

Pour confirmer la prédominance de la température sur la protection cathodique, nous avons dans un premier temps, étudié l'effet au cours du temps de la protection cathodique à 50 et 60°C.

Plusieurs campagnes d'essais ont été réalisées à 4, 8, 12 et 16 semaines de vieillissement sur des échantillons simulant « un défaut de surface », dans une solution saline NaCl (1g/l) et sous protection cathodique de  $-1V$ .

La Figure VI.10 résume ces résultats de vieillissement.

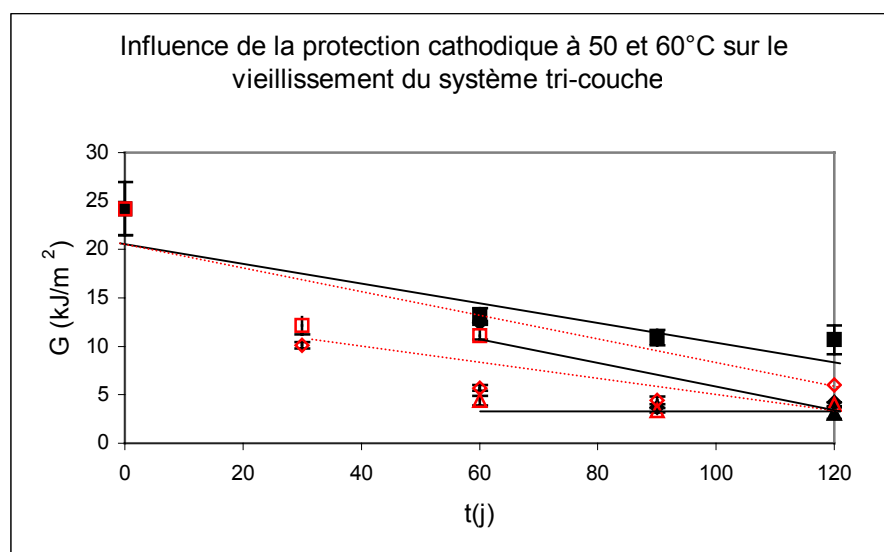


Figure VI.10 : Influence de la protection cathodique à 50 et 60°C sur le vieillissement du système tri-couche

- Les symboles « carrés » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture mixte (cohésive EBA et adhésive EBA/Ep)
- Les symboles « losanges » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface EBA/Ep.

- Les symboles « triangles » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface Ep/métal.

La comparaison entre le vieillissement avec protection cathodique et sans protection cathodique se fait de la manière suivante :

- Les symboles « noirs » représentent les énergies d'adhésion obtenues sous protection cathodique à 50°C.
- Les symboles « rouges » représentent les énergies d'adhésion obtenues sous protection cathodique à 60°C.

Pour chacune des deux températures, nous observons sur chaque bande trois types de faciès de rupture simultanés :

- Un faciès de rupture mixte, d'énergie d'adhésion décroissante mais cette fois persistante jusqu'à 120 jours de vieillissement.
- Un faciès de rupture totalement adhésif à l'interface EBA/Ep, de moindre énergie, lui aussi persistant jusqu'à 120 jours de vieillissement.
- Enfin un troisième faciès de rupture à l'interface Ep/métal qui apparaît après 60 jours de vieillissement.

Ce résultat nous permet de dire qu'il existe un phénomène de vieillissement, plus ou moins accentué selon la température. Néanmoins, pour connaître le rôle exact que joue la protection cathodique, il nous est nécessaire de réaliser une comparaison entre un vieillissement « simple » et un vieillissement sous protection cathodique, sur une durée de vieillissement identique.

### 2.3.2 Comparaison avec un vieillissement « simple » à 60°C

La Figure VI.11 présente la comparaison entre un vieillissement « simple » à 60°C en solution saline (NaCl 1g/l) et un vieillissement sous protection cathodique à la même température.

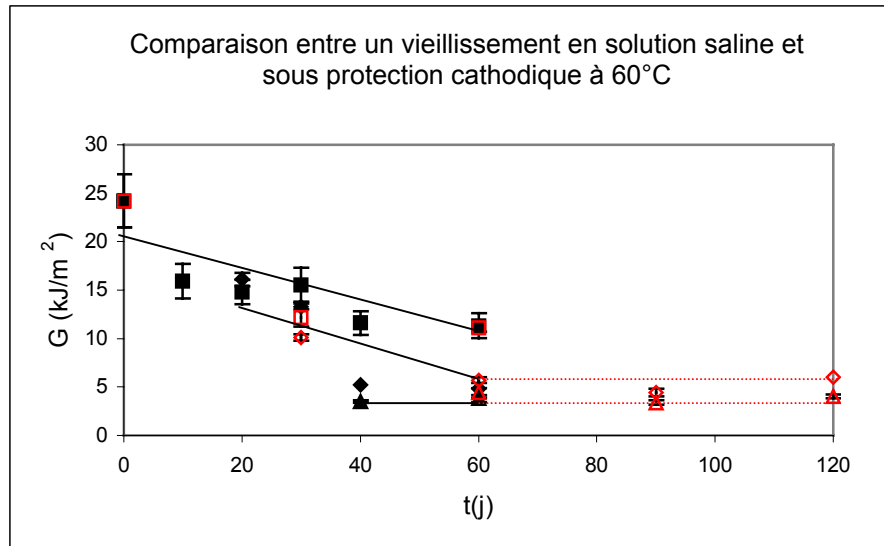


Figure VI.11 : Comparaison entre un vieillissement « simple » en solution saline et sous protection cathodique à 60°C

- Les symboles « carrés » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture mixte (cohésive EBA et adhésive EBA/Ep)
- Les symboles « losanges » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface EBA/Ep.
- Les symboles « triangles » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface Ep/métal.

La comparaison entre le vieillissement avec protection cathodique et sans protection cathodique se fait de la manière suivante :

Les symboles « noirs » représentent les énergies d'adhésion obtenues sous protection cathodique.

Les symboles « rouges » représentent les énergies d'adhésion obtenues sans protection cathodique.

Bien qu'une différence de potentiel de  $-1V$  soit imposé lors des essais, la Figure VI.11 montre qu'il ne semble pas y avoir de différence notable entre les deux types de vieillissements.

Que ce soit avec ou sans protection cathodique, le résultat paraît semblable jusqu'à 60 jours de vieillissement. Les faciès de rupture transitent au fur et à mesure d'un faciès cohésif dans l'EBA à adhésif à l'interface EBA/Ep, jusqu'à adhésif à l'interface Ep/métal.

Nous savons que le décollement de la bande polymère à l'interface Ep/métal est total à partir de 65 jours pour un vieillissement en solution saline (NaCl, 1g/l). En revanche, les résultats de la Figure VI.11 montrent que le décollement sous protection cathodique n'est total qu'après 120 jours de vieillissement.

Il se pourrait donc que le paramètre protection cathodique joue un rôle bénéfique limitant le processus de décollement mais sur le plus long terme. Toutefois, il est difficile de dire si cette différence est systématique vu le nombre assez faible d'échantillons testés.

D'un point de vue microscopique, les faciès de rupture paraissent identiques. Qu'il s'agisse d'une rupture cohésive dans l'EBA, adhésive à l'interface EBA/Ep ou adhésive à l'interface Ep/métal, nous ne décelons pas de réelles différences d'aspect sur les micrographies présentées respectivement en Figures VI.12a, VI.12b et VI.12c.

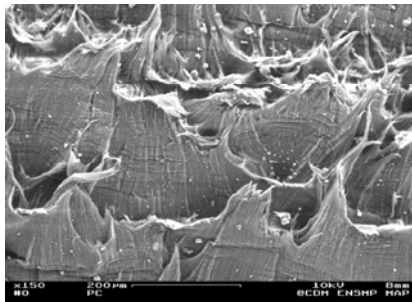


Figure VI.12a : Rupture cohésive dans l'EBA (grossissement x65)

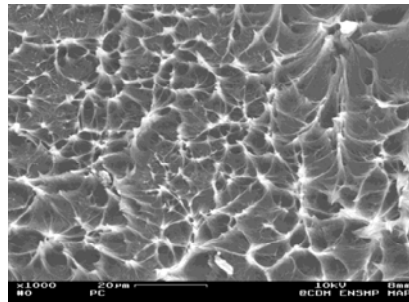


Figure VI.12b : Rupture adhésive à l'interface EBA/Ep (coté EBA) (grossissement x 400)

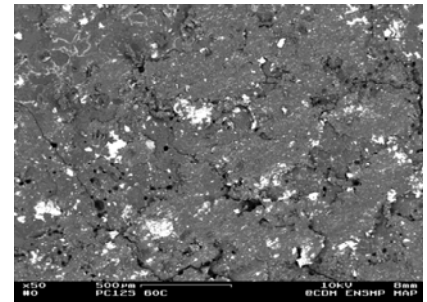


Figure VI.12c : Rupture adhésive à l'interface Ep/métal (coté époxy) (grossissement x20)

*Figure VI.12 : Faciès de rupture après vieillissement à 60°C sous protection cathodique*

Il n'existe donc pas a priori de grandes différences entre un vieillissement avec ou sans protection cathodique à 60°C, tout du moins à court terme. Il est possible, que la température assez élevée dégrade rapidement le matériau et ne permette pas à la protection cathodique de jouer un rôle actif significatif dans nos conditions d'essais.

### 2.3.3 Vieillissement à 35°C

Afin de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses, nous avons étudié le vieillissement d'échantillons à 35°C sous protection cathodique. Cette température plus basse pourrait nous permettre de mieux discerner les phénomènes jusqu'alors masqués par une température trop élevée.

La Figure VI.13 résume les résultats d'un vieillissement en fonction du temps à 35°C et sous protection cathodique.



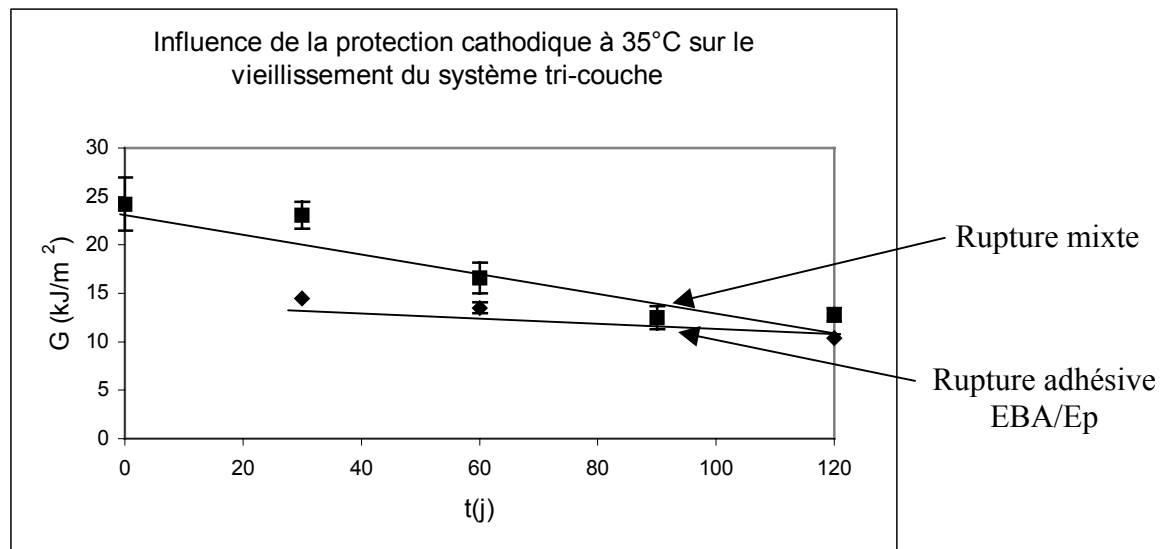


Figure VI.13 Influence de la protection cathodique à 35°C sur le vieillissement du système tri-couche

- Les symboles « carrés » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture mixte (cohésive EBA et adhésive EBA/Ep).
- Les symboles « losanges » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface EBA/Ep.

L'observation de la Figure VI.13 montre qu'il existe une énergie d'adhésion associée à un faciès de rupture mixte sur la gamme de temps étudiée.

L'énergie globale d'adhésion est légèrement décroissante jusqu'à 120 jours de vieillissement. Cependant, cette décroissance reste faible (inférieure à 10 kJ/m²).

Bien que le vieillissement soit relativement long (120 jours), nous n'avons pas décelé de décollement à l'interface Ep/métal. Il faudrait vraisemblablement des temps de vieillissement plus longs pour obtenir ce phénomène à cette température plus faible.

Si nous comparons maintenant ces résultats sous protection cathodique avec ceux obtenus en vieillissement « simple » en solution saline (NaCl 1g/l) à la même température (Figure VI.14), nous observons quelques faibles changements.

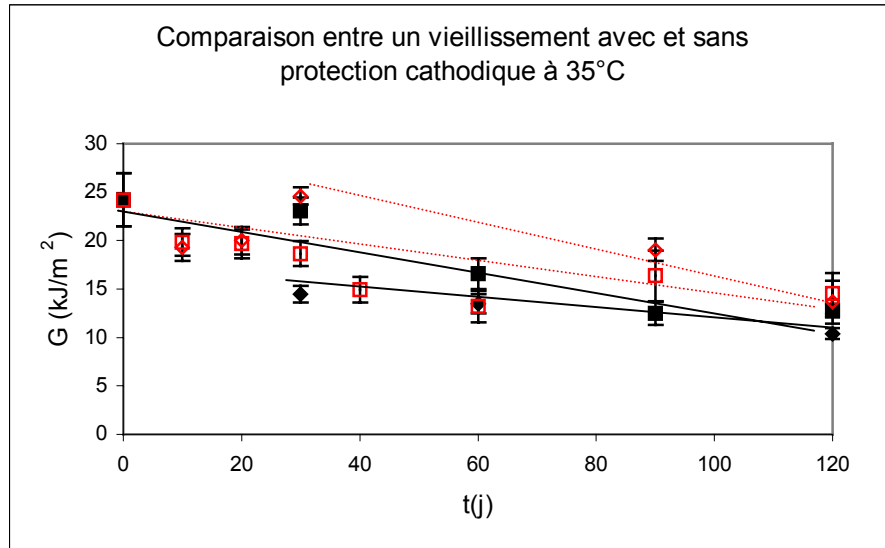


Figure VI.14 : Comparaison entre un vieillissement à 35°C avec et sans protection cathodique

- Les symboles « carrés » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture mixte (cohésive EBA et adhésive EBA/Ep)
- Les symboles « losanges » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface EBA/Ep.

La comparaison entre le vieillissement avec protection cathodique et sans protection cathodique se fait de la manière suivante :

Les symboles « noirs » représentent les énergies d'adhésion obtenues sous protection cathodique.

Les symboles « rouges » représentent les énergies d'adhésion obtenues sans protection cathodique.

Ces résultats suggèrent un certain changement de comportement.

La partie correspondant à une rupture de type mixte sous protection cathodique semble assez proche en terme d'énergie d'adhésion de la partie de rupture de type mixte sans protection cathodique.

En revanche, si nous regardons la partie adhésive à l'interface EBA/Ep, il semble cette fois que l'interface se dégrade plus rapidement sous protection cathodique.

C'est un phénomène que nous n'avons pas observé à 50°C et 60°C. Jusqu'alors, nous avons noté une similitude entre les deux types de vieillissement (avec et sans protection cathodique) qui ne se vérifie pas à cette température et plus particulièrement pour l'interface EBA/Ep.

Toutefois, il paraît difficile d'en tirer des conclusions absolues, étant donné le faible échantillonnage.

#### 2.4 EFFET DU pH DE LA SOLUTION

Bien que le paramètre protection cathodique ne semble pas influencer de manière catégorique le décollement du revêtement tri-couche sur les temps de vieillissement que nous utilisons, nous avons cependant constaté au cours des essais une contamination relativement importante du milieu de vieillissement. Des phénomènes de corrosion localisée ont été observés sur les parties métalliques des échantillons. Nous avons donc procédé à la mesure corrigée du pH des solutions de vieillissement, en fonction de la température. Cette mesure du pH des solutions d'essais sous protection cathodique nous a permis de constater qu'elle variait en fonction de la température et du temps de vieillissement (Figure VI.15).

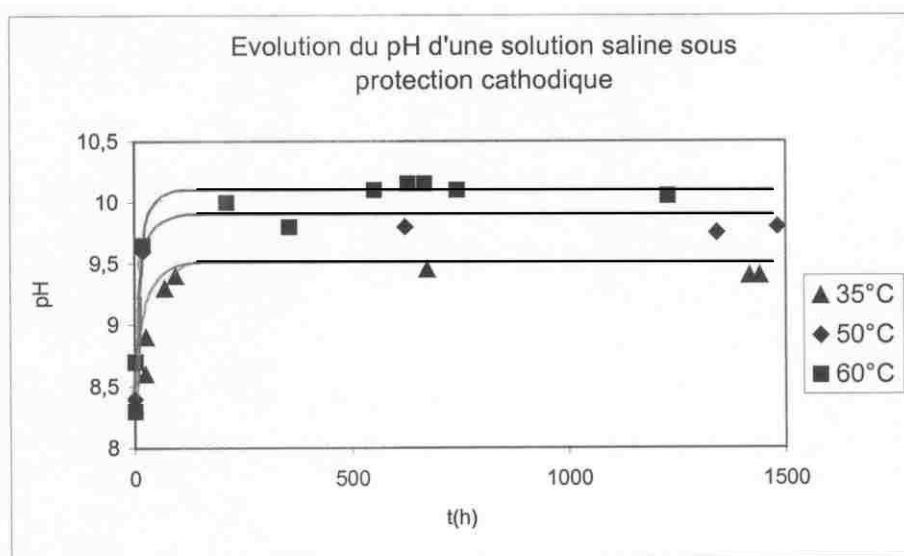


Figure VI.15 : Evolution du pH d'une solution saline sous protection cathodique

Nous pouvons noter que plus la température d'essais est élevée, plus le pH augmente. Cependant, à partir d'un certain temps, il atteint un seuil maximum (environ 100 heures à 35 et 50°C et 600 heures à 60°C) auquel il stagne durant l'essai.

Nous avons répertorié dans le Tableau VI.1 les valeurs maximales de pH mesurées en fonction de chaque température aux cours des vieillissements sous protection cathodique.

Température (T°)	Seuil des pH
35	9.4
50	9.8
60	10.4

Tableau VI.1 : Valeurs de pH mesurées aux cours des vieillissements sous protection cathodique

Ceci paraît plausible. En effet, les deux réactions chimiques (Cf Chapitre 1) qui se produisent à l'interface polymère-métal génèrent des produits alcalins (majoritairement des ions  $\text{OH}^-$ ) qui augmentent localement le pH autour des défauts de surface et fragilisent les liaisons adhésives. Tout ceci conduit au décollement du revêtement [Stratman et coll (1996), Kamimura et Kishikawa (1998), Amouroux et coll. (2000)].

#### 2.4.1 Influence d'une solution à pH10 à 60°C

Nous avons voulu savoir si ce changement de pH modifiait le décollement du revêtement tri-couche. Nous avons donc réalisé des essais de vieillissement en solution pH (solution tampon) portée en température en cuve thermostatée, en adoptant le vieillissement le plus extrême (pH 10 à 60°C). La Figure VI.16 résume les résultats de vieillissement sous ces conditions.

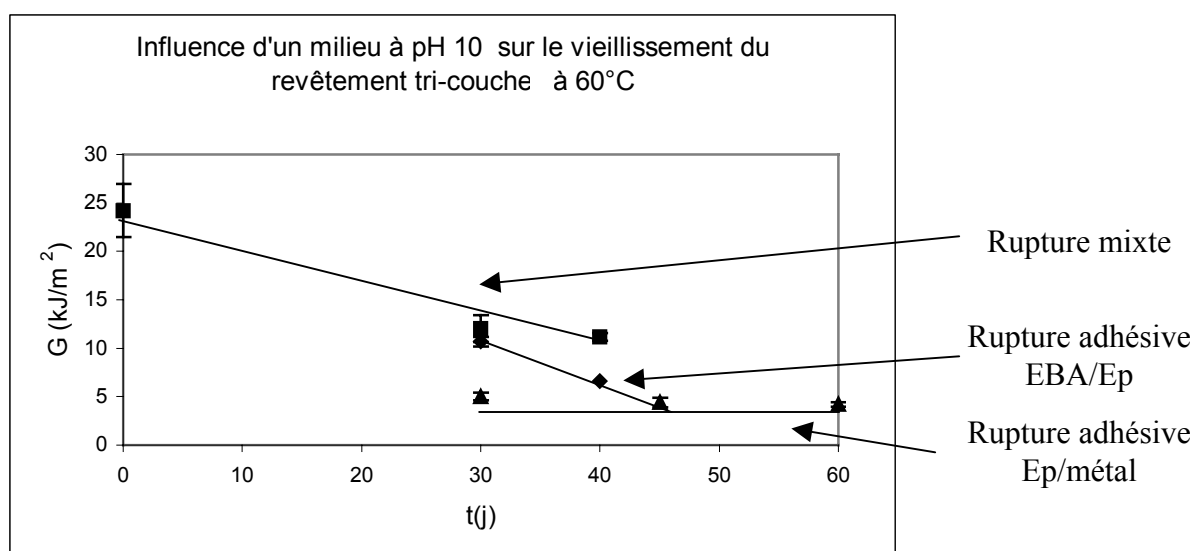


Figure VI.16 : Influence du pH à 60°C sur le vieillissement du système tri-couche

- Les symboles « carrés » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture mixte (cohésive EBA et adhésive EBA/Ep).
- Les symboles « losanges » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface EBA/Ep.
- Les symboles « triangles » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface Ep/métal.

La Figure VI.16 nous permet d'observer l'énergie globale d'adhésion associée aux trois faciès de rupture, identiques à ceux déjà rencontrés dans les précédents vieillissements à 60°C.

- Une énergie d'adhésion associée au faciès de rupture de type mixte, décroissante en fonction du temps de vieillissement.
- Une énergie d'adhésion associée au faciès de rupture totalement adhésif à l'interface EBA/Ep, elle aussi décroissante en fonction du temps de vieillissement.
- Une énergie d'adhésion associée à un faciès de rupture totalement adhésif à l'interface Ep/métal, et qui apparaît dès 30 jours de vieillissement.

L'observation des faciès de rupture cohésif fibrillaire (au centre de la bande pelée) et totalement adhésif à l'interface EBA/Ep (sur les bords de la bande pelée), caractéristique d'une rupture fragile, n'a pas montré de différence par rapport à ceux que nous observons sur les Figures VI.17a, b et c sous protection cathodique à 60°C.

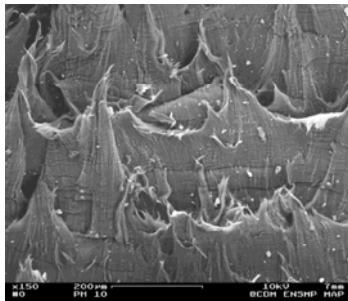


Figure VI.17a : Rupture cohésive dans l'EBA (grossissement x60)

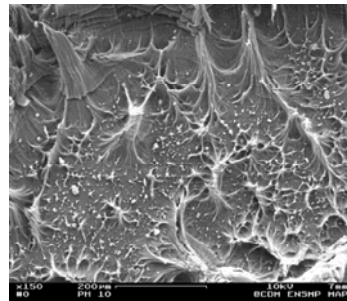


Figure VI.17b : Rupture adhésive à l'interface EBA/époxy (côté EBA) (grossissement x60)

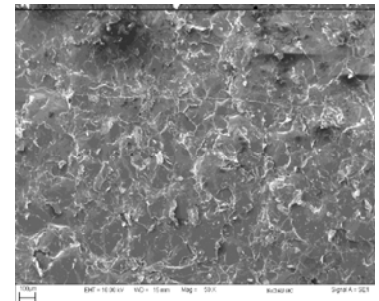


Figure VI.17c : Rupture adhésive à l'interface Ep/métal (côté époxy) (grossissement x20)

Figure VI.17 : Faciès de rupture après vieillissement en solution pH 10 à 60°C  
(Observation MEB x200)

### Remarque

L'observation du faciès de rupture adhésif à l'interface Ep/métal montre, tout comme pour les autres vieillissements du même type, des particules métalliques de grenailles emprisonnées lors du processus de nettoyage. Dans ce cas, il est vraisemblable que ces particules, au contact du bain de vieillissement créent un phénomène de pile électrochimique avec le métal de la canalisation, provoquant de ce fait un décollement précoce du revêtement à cette interface.

### 2.4.2 Comparaison avec un vieillissement sous protection cathodique

Si nous comparons maintenant les deux types de vieillissement à 60°C, à savoir sans protection cathodique et en solution à pH 10 (Figure VI.18), nous observons quelques différences entre les énergies d'adhésion, notamment à long terme

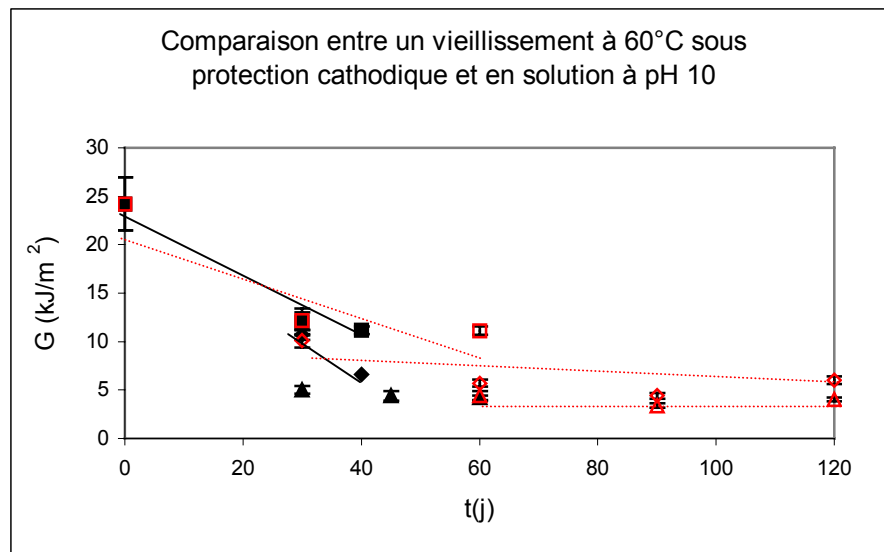


Figure VI.18 : Comparaison entre un vieillissement à 60°C sous protection cathodique et en solution pH10

- Les symboles « carrés » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture mixte (cohésive EBA et adhésive EBA/Ep).
- Les symboles « losanges » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface EBA/Ep.
- Les symboles « triangles » représentent l'énergie d'adhésion d'une rupture totalement adhésive à l'interface Ep/métal.

La comparaison entre le vieillissement sous protection cathodique et en solution à pH 10 se fait de la manière suivante :

- Les symboles « noirs » représentent les énergies d'adhésion obtenues sous protection cathodique à 60°C
- Les symboles « rouges » représentent les énergies d'adhésion obtenues en solution à pH 10 à la même température de vieillissement.

Nous pouvons observer que les énergies d'adhésion des ruptures de type mixte obtenue pour les deux types d'essais sont assez proches l'une de l'autre sur des temps courts de vieillissement.

En revanche, nous notons une continuité de cette énergie après 60 jours pour un vieillissement sous protection cathodique alors qu'en solution à pH 10 nous n'observons plus qu'un seul type de faciès de rupture totalement adhésif à l'interface Ep/métal.

De plus, nous observons un décollement total des polymères à l'interface Ep/métal après 60 jours de vieillissement en solution à pH 10, alors qu'il existe toujours un faciès de rupture à l'interface EBA/Ep après 120 jours de vieillissement sous protection cathodique.

Cette comparaison suggère que le pH joue un rôle non négligeable dans le vieillissement prématuré des échantillons. Il paraît donc important de tenir compte de cet aspect dans la mise en œuvre des essais. En tout état de cause, un excès d'alcalinité provoque l'augmentation de pH qui accélèrent très probablement le vieillissement, en tout cas à court terme, en favorisant les phénomènes de corrosion locaux aux « défauts de surface » [Walter (1986)]. Seul cet aspect doit être pris en compte puisque les viroles sont protégées de la corrosion à la fois intérieurement et sur leurs bords (Cf Chapitre 2).

Toutefois, ces résultats doivent être considérés avec prudence, vu le nombre d'échantillons relativement faible, la dispersion possible des résultats et l'impossibilité de pouvoir contrôler les éléments de corrosion dégagés dans les bains de vieillissement.

### 3 CONCLUSIONS

Cette partie de l'étude nous a permis d'exposer nos résultats de vieillissement sous protection cathodique.

Nous avons vu que le système de vieillissement sous protection cathodique en température nécessite l'utilisation d'un électrolyte conducteur. Malgré le changement de bain de vieillissement, nous n'avons pas observé de modification particulière concernant le décollement du revêtement tri-couche. Que ce vieillissement soit réalisé dans l'eau distillée ou en solution saline (NaCl, 1g/l), le résultat reste semblable à la fois en terme d'énergie d'adhésion et de faciès de rupture.

A 35°C, nous avons observé deux types de faciès de rupture associés chacun à une énergie d'adhésion :

- Un faciès de rupture de type mixte (à la fois cohésif dans l'EBA au centre de la bande polymère et adhésif à l'interface EBA/Ep sur les bords de la bande pelée) associé à une énergie d'adhésion décroissante au cours du temps qui, elle aussi, tient compte des deux types de rupture.
- Un second faciès de rupture, totalement adhésif à l'interface EBA/Ep, associé à une énergie d'adhésion intrinsèque à ce faciès de rupture.

A 60°C, nous avons observé trois types faciès de rupture. Les deux précédemment identifiés à 35°C ainsi qu'un faciès de rupture adhésif à l'interface Ep/métal de très faible énergie d'adhésion. La température de vieillissement, plus élevée, a accéléré les phénomènes de dégradation du revêtement et provoqué un décollement total après 65 jours de vieillissement, tout comme pour les vieillissements réalisés dans l'eau distillée.

En définitive, que ce soit à 35° ou à 60°C, il semble qu'une concentration en sel de 1g/l ne soit pas suffisante pour modifier la diffusion au sein du matériau et transformer radicalement le décollement des polymères.

Nous avons ensuite réalisé des essais comparatifs sous polarisation cathodique dans l'électrolyte (NaCl 1g/l) sous une différence de potentiel imposé de -1V. Bien que ce système joue habituellement un rôle actif dans le vieillissement local des polymères [Smith et coll. (1988)], nous n'avons pas constaté de changements flagrants quant à cet aspect à 50 et 60°C.

- A court terme ( $t < 60j$ ), les essais avec et sans protection cathodique ont donné des résultats assez proches compte tenu des dispersions précédemment mises en évidence.

Les parties cohésives et adhésives des vieillissements en solution saline avec ou sans protection cathodique paraissent équivalentes. La température masque peut être les phénomènes éventuels de second ordre.

En revanche, la partie adhésive à l'interface EBA/Ep obtenue après vieillissement sous protection cathodique à 35°C subit une dégradation quelque peu plus importante sous polarisation cathodique que celle obtenue à partir des essais en solution saline. Il semble donc que l'interface se dégrade plus rapidement en présence de la protection cathodique à température modérée.

- A plus long terme, nous observons quelques modifications. Certains faciès de rupture sous protection cathodique persistent sur des temps de vieillissement plus longs que ceux observés sur des vieillissements en solution saline.

Malgré tout, nous avons constaté un accroissement de la corrosion des échantillons. Des mesures de pH ont montré que le milieu de vieillissement se modifiait plus ou moins rapidement en fonction de la température. Des essais à 60°C en solution tampon à pH 10 à potentiel libre (hors polarisation cathodique) ont montré un décollement total très rapide du revêtement et une corrosion très importante sur les bords de l'échantillon par rapport à un vieillissement dans l'eau distillée (pH 5,8), pourtant relativement dégradante.

Cependant, il convient de rester prudent sur l'ensemble de ces phénomènes. En effet, nous étudions un décollement un peu particulier dans la mesure où nous avons créé des «défauts de surface » relativement importants sur la surface de l'échantillon.

Afin de comparer nos résultats à ceux de la littérature, nous avons réalisé un vieillissement sous protection cathodique sur un défaut de surface ponctuel et de plus petite taille. Après 120 jours de vieillissement à 35°C, nous n'avons pas constaté de dégradation apparente. Le revêtement est resté parfaitement sain et n'a pas présenté de signe précoce de décollement.



Ce résultat est à comparer à celui d'un vieillissement en conditions identiques, réalisé sur un échantillon simulant un « défaut de surface » circonférentiel, où nous observons une dégradation de la partie cohésive dans l'EBA, mais aussi, ce qui est plus étonnant, à l'interface EBA/Ep.

CONCLUSION GENERALE  
ET  
PERSPECTIVES

## 1 CONCLUSION GENERALE

Ces travaux relatifs au vieillissement accéléré d'un assemblage polymère tri-couche appliqué sur canalisation de fluide nous ont permis de mieux appréhender les problèmes liés au décollement précoce de ce type de revêtement, et d'en comprendre plus clairement les processus d'altération.

Dans cette optique, le Chapitre 1 nous a permis de rappeler les concepts de base de l'adhésion, puis, de faire une synthèse des grands thèmes abordés dans cette étude. Après avoir détaillés les phénomènes de vieillissement susceptibles de se produire, nous avons présenté les types de diffusion probables au sein des matériaux massiques et de l'assemblage. La majeure partie des caractérisations d'échantillons vieillis a été réalisée par pelage. C'est pourquoi, nous en avons là aussi brièvement rappelé les fondements. Enfin, l'un des thèmes de cette étude étant de comprendre le rôle joué par la protection cathodique sur le décollement des polymères, nous avons explicité plus en détail son fonctionnement.

Le deuxième chapitre nous a permis de présenter l'assemblage tri-couche. Après un rappel du procédé de fabrication, nous avons décrit les deux types d'échantillons spécifiques utilisés dans cette étude ainsi que leur protocole de préparation :

- Des échantillons « sains », c'est à dire sans défauts simulés de revêtement.
- Des échantillons simulant un « défaut de surface » par la découpe de bandes polymères sur la circonférence de l'échantillon, mettant à nu le métal de la canalisation.

Par ailleurs, nous avons présenté les diverses techniques de caractérisation employées, en insistant plus particulièrement sur la mise au point et le développement d'un essai de pelage à angle contrôlé spécifiquement adapté au système revêtu.

Le troisième chapitre s'est consacré à l'étude des polymères massiques formant l'assemblage. Grâce à des techniques appropriées, nous avons déterminé les types de vieillissement auxquels étaient soumis les matériaux. Ainsi, nous avons observé un vieillissement très faible du PEHD et l'EBA (0.1% d'absorption à 60°C dans l'eau distillée) par rapport à celui de l'époxy (environ 11% d'absorption dans les mêmes conditions de vieillissement que pour le PEHD et l'EBA). Le « maillon faible » semble donc être l'époxy. Une étude microscopique plus détaillée des faciès de rupture nous a permis d'identifier, en partie, les phénomènes de dégradation auxquels était soumis ce matériau. Cependant, même si nous sommes parvenu à déterminer sa composition partielle, il nous manque encore certaines données nécessaires pour conclure.

Le Chapitre 4 nous a permis d'étudier le vieillissement de l'assemblage. Dans un premier temps, nous avons observé l'évolution du vieillissement d'échantillons « sains » en étuve à 60°C et dans l'eau distillée à 35 et 60°C. Nous avons comparé ces résultats avec ceux issus du vieillissement des

échantillons simulant un « défaut de surface ». L'observation des faciès de rupture et l'énergie d'adhésion signale des comportements radicalement différents et ce, malgré les dispersions expérimentales parfois relativement importantes. Alors que les échantillons « sains » présentent peu de vieillissement, traduit par un faciès de rupture exclusivement cohésif dans l'EBA et une énergie d'adhésion importante, les échantillons comportant un « défaut de surface » présentent eux, un fort vieillissement avec des ruptures « mixtes » et de plus faible énergie d'adhésion.

Ces ruptures « mixtes » qui comportent généralement un faciès de rupture cohésif dans l'EBA et un faciès de rupture adhésif à l'interface EBA/Ep sont directement liés aux découpes des bandes polymères avant vieillissement, qui modifient la diffusion au sein du système.

Ces résultats sont parfaitement en accord avec ceux obtenus au Chapitre 3. Les vieillissements « sans défauts de surface » obligent l'eau à pénétrer l'assemblage par la masse des polymères, très imperméable. Tant que l'époxy n'est pas atteint, l'assemblage est parfaitement protégé.

Au contraire, les vieillissements sur les échantillons « avec défauts de surface » mettent l'eau en contact direct avec les interfaces, et plus particulièrement l'interface EBA/Ep, ce qui endommage le matériau plus rapidement. La création de ces défauts de surface est donc nécessaire pour étudier le vieillissement aux interfaces.

Le Chapitre 5 présente les résultats d'un tel vieillissement à 35 et 60°C dans l'eau distillée. Ces faciès de rupture mixte ont permis de mettre au point un modèle de diffusion inspiré du modèle de Crank, en supposant, en première approximation une diffusion de type fickien. Nous avons déterminé un coefficient de diffusion, valable dans une zone proche de l'interface EBA/Ep et très supérieur au coefficient de diffusion massique de l'époxy déterminé au Chapitre 3. Bien que les résultats suggèrent des effets de bords sur les temps courts de vieillissement, ce coefficient de diffusion simulé reste quasi semblable qu'on considère ou non ces effets de bords. Grâce à ce modèle de diffusion, nous avons déterminé qu'il existe une concentration critique de décollement,  $\hat{C}_c$  au delà de laquelle la résistance de la bande au décollement est très faible. A plus long terme, l'observation des faciès de rupture a signalé l'apparition d'un faciès de rupture à l'interface Ep/métal sur les bords des échantillons. Cette apparition se retrouve d'ailleurs dans les calculs qui suggèrent une dégradation amplifiée par ce phénomène. Nous avons donc défini une seconde concentration critique  $\hat{C}'_c$ , supérieure à la précédente.

En définitive, ce modèle se révèle très utile pour prédire le décollement du revêtement à long terme. En l'appliquant à 35°C, nous avons pu déterminer la durée de vieillissement de l'échantillon nécessaire au décollement de la bande.

Parallèlement, nous avons déterminé que l'énergie de pelage du système est directement associée aux phénomènes de diffusion et qu'il est possible de la décomposer en fonction des faciès de rupture observés sur la bande pelée.

Le chapitre 6 traite des effets de la protection cathodique sur le décollement du revêtement vieilli en milieu salin (NaCl 1g/l). Après avoir montré que le degré de salinité était trop faible pour influencer le décollement des polymères de manière catégorique, nous avons regardé le vieillissement d'échantillons sous protection cathodique vieillies à 35, 50 et 60°C.

L'effet de la température, certainement trop élevée, semble devancer celui de la protection cathodique. En revanche, à 35°C, certains phénomènes semblent plus clairs. Tandis qu'un vieillissement en solution saline (NaCl 1g/l) provoque un décollement total après environ 65 jours de vieillissement, un vieillissement sous protection cathodique semble améliorer l'adhésion à plus long terme. Cependant, il convient de rester prudent. En effet, les dispersions expérimentales observées tout au long des essais se retrouvent ici aussi, ce qui, dans une certaine mesure, complique l'analyse puisque les écarts d'énergie relevés entre échantillons sont, dans l'ensemble, assez faibles.

En définitive, cette étude a permis d'atteindre en partie l'objectif fixé qui était de mieux comprendre les types de dégradations qui surviennent aux interfaces sur un défaut de surface après vieillissement. Bien que certains points restent à améliorer, le modèle a su satisfaire à notre attente d'estimer le temps sur lequel la dégradation se produit. D'autre part, nous avons mis en évidence un point très important concernant la résistance au vieillissement de l'époxy. Il semble que cette couche d'époxy corresponde au maillon faible du système en vieillissement humide.

## **2 PERSPECTIVES**

Ce travail sur l'adhésion et le vieillissement des revêtements polymères posés sur des tubes en acier nous a permis de déterminer certaines limites du système.

- Tout au long de l'étude, nous avons mis en évidence la forte dispersion qui existe entre les 3 tubes, ainsi qu'entre échantillons issus d'un même tube. Il paraît important, d'après les anomalies de structure que nous avons observé, d'attacher une attention toute particulière au procédé de fabrication, essentiels pour une bonne tenue du revêtement dans le temps.
- Afin de connaître l'impact d'un défaut de surface sur le vieillissement des échantillons, nous avons découpé des bandes polymères sur la circonférence de l'échantillon. Ce défaut mettant à nu le métal de la canalisation semble particulièrement endommageant. Dans ce contexte, il serait intéressant d'étudier l'impact d'un défaut de surface plus faible, peut être plus proche d'un « défaut réel ».
- Bien qu'un certain nombre de paramètres ait été étudié, il en existe de nombreux autres susceptibles d'influencer le vieillissement du revêtement. Il serait nécessaire d'en étudier d'autres comme par exemple la « largeur de bande », le « degré de salinité » ou « l'évolution

du potentiel de protection cathodique » certainement susceptibles d'influencer le vieillissement.

- D'autre part, le modèle de diffusion que nous avons élaboré au Chapitre 5 tient compte de nombreuses hypothèses qui mériteraient d'être approfondies comme la durée de l'influence des effets de bords et le choix d'un coefficient de diffusion peut être plus raffiné que celui que nous déterminons. Enfin, il paraît nécessaire d'étudier plus en détail l'impact de l'apparition d'un faciès de rupture à l'interface Ep/métal sur le changement de la diffusion.
- Les résultats des essais de protection cathodique ont montré les limites de ce test. Pour une meilleure compréhension des phénomènes, il paraît nécessaire de transformer certains paramètres de l'étude. Comme nous l'avons évoqué, le type de défaut de surface est assez endommageant. Il serait certainement judicieux d'étudier l'impact d'un défaut plus fin sur le décollement du revêtement et de connaître plus précisément l'effet du potentiel, parfois masqué par la température d'essai trop importante.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### A

**[Adamson (1980)]** – "Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials", M.J. ADAMSON, *Journal of Materials Science*, **15**, (1980)

**[Amouroux et coll. (2000)]** – "Organic coating on metal : A review of the degradation mechanisms in a corrosive medium", N. AMOUROUX, G. NOTHEAUX, A.A. KORZHENKO, *EURADH'2000*, pp 513-516, (2000)

**[Amouroux et coll. (2001)]** – "Mécanisme de décollement cathodique de revêtements sur acier", N. AMOUROUX, H. DECRAEMER, M. AUDENAERT, R. RASTELETTI, A.A. KORZHENKO, *Revue de métallurgie SF2M JA2001*, p 125, (2001)

**[Anderson et coll. (1976)]** – "The peel test in experimental adhesive fracture mechanics", G.P. ANDERSON, K.L. DE VRIES, M.L. WILLIAMS, *Experimental Mechanics*, **24**, pp 11-15, (1976)

**[Andrews et Kinloch. (1973)]** – "Mechanics of Adhesive Failure", E.H. ANDREWS, A.J. KINLOCH, *Proc. Roy. Soc. London*, **A332**, pp 385-414, (1973)

**[Apicella et coll. (1981)]** – "Hygrothermal History Dependence of Moisture Sorption Kinetics in Epoxy Resins", A. APICELLA, L. NICOLAIS, G. ASTARITA, E. DRIOLI, *Polymer Engineering and Science*, **Vol 21**, n°1, pp 2755-2762 (1981)

**[Apicella et coll. (1988)]** – "Environmental degradation of the electrical and thermal properties of organic insulating materials", A. APICELLA, L. ESTIZIANO, L. NICOLAIS, V.J. TUCCI, *Journal of Materials Science*, **23**, p729, (1988)

### B

**[Bag et coll. (1998)]** – "Chemical modification of LDPE film", D.S. BAG, V.P. KUMAR, S. MAITI, *Journal of Applied Polymer Science*, **vol 71**, pp 1041-1048, (1998)

**[Mc Bain et Hopkins. (1925)]** – J.W. Mc BAIN, D.G. HOPKINS, *Journal of Physic Chemistry.*, **29**, p 88, (1925)

**[Beavers et thompson (1997)]** – "Corosion beneath disbonded pipeline coatings", JA. BEAVERS, N.J. THOMPSON, *Materials Performance*, **Vol 36**, n°4, pp 13-19, (1997)

**[Bellenger et Verdu (1988)]** – "Vieillissement des polyépoxy réticulés par amines", V. BELLENGER, J. VERDU, *Le vide, les couches minces*, n° spécial, (1988)

**[Bellucci et coll. (1990)]** – "The effect of composition on the performance of epoxy paints", F. BELLUCCI, L. NICODEMO, R.M. LATANISION, *Journal of Materials Science*, **25**, pp 1097-1103, (1990)

**[Bikermann (1961)]** – "The Science of Adhesive Joints", J.J. BIKERMANN, *Academic Press*, (1961)



**[Bogoeva et coll. (2000)]** – "Characterisation of a maleic anhydride-modified polypropylene as an adhesion promoter for glass fiber composite", G. BOGOEVA-GACEVA, A. JANEVSKI, E. MÄDER, *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol **14**, n°3, pp363-380, (2000)

**[Bongiovanni et coll. (1998)]** – "Surface properties and adhesion of maleinized polyethylene films, R. BONGIOVANNI, B. GAGNOR, G. MALUCELLI, A. PRIOLA, A. POLLICINO, *Journal of Materials Science*, **33**, p1461, (1998)

**[Bonniau et Bunsell (1981)]** – "A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites", P. BONNIAU, A.R. BUNSELL, *Journal of Composite Materials*, Vol **15**, p 272, (1981)

**[Boyer (1963)]** – R. BOYER, *Rubber Chemistry. and Technology*, **36**, p1304, (1963)

**[Brewis et coll. (1980)]** – " Interaction of water with some epoxide adhesives, D.M. BREWIS, J COMYN, R.J.A. SHALASH, J.L. TEGG, *Polymer*, Vol **21**, p357, (1980)

**[Brockmann (1976)]** – " The Environmental Resistance of Metal Bonds ", W. BROCKMANN, *Adhesives Age*, Vol **19**, n°3, p33, (1976)

**[Brockmann (1977)]** – "Interface Reactions and Their Influence on the Long-terme Properties of Metal Bonds", W. BROCKMANN, *Adhesives Age*, Vol **20**, n°6, p30, (1977)

**[Brooks (1999)]** – "Effect of Crystallinity and Stress State on the Yields Strain Polyethylene", N.W.J. BROOKS, *Polymer*, **40**, pp 7367-7372, (1999)

**[Brousseau et Qian (1994)]** – "Distribution of steady-state cathodic currents underneath a disbonded coating", R. BROUSSEAU, S. QIAN, *Corrosion*, **50**, pp907-911, (1994)

**[Buns et Garner (1947)]** – C.W. BUNS, E.V. GARNER, *Proc. Roy. Soc.*, A.189, p 39, (1947)

## C

**[Carfagna et coll. (1981)]** – "Hygrothermal Ageing of Epoxy Based Coatings", C CARFAGNA, P. MASTRONARDI, L. NICOLAIS, *Journal of Materials Science*, **21**, p18, (1981)

**[Carter et Kibler (1977)]** – "Entropy Model for glass Transition in Wet Resins and Composites", H.G. CARTER, K. KIBLER, *Journal of Composite Materials*, Vol **11**, p265, (1977)

**[Carter et Kibler (1978)]** – "Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins", H.G. CARTER, K. KIBLER, *Journal of Composite Materials*, Vol **12**, p118, (1978)

**[Castle et Watts (1981)]** – Corrosion control by Organic Coating, J.E. CASTLE, J.F.WATTS, Ed. NACE, H. LEIDHEISER, Huston (1981)

**[Cherry et Gould. (1990)]** – "Pitting corrosion of Nominally Protected Land-Based Pipelines", B.W. CHERRY, A.N. GOULG, *Materials Performance*, Vol.**23**, pp 22-27, (1990)

**[Cherry et Gould. (1991)]** – " Disbondment Mechanism for a heat Shrink Polyethylene Coating on a Cathodically Protected Hot Pipeline", B.W. CHERRY, A.N. GOULG, *Journal of Adhesion*, Vol.**33**, pp 223-237, (1991)

**[Cherry et coll. (2000)]** – " The Mechanism of Cathodic Disbonding", B.W. CHERRY, L. EDMONDS, M. FORSYTH, *Swiss bonding 2000*, pp 71-79, (2000)

**[Collings et Copley (1983)]** – T.A. COLLINGS, S.M. COPLEY, *Composites*, **Vol 14**, n°3, pp 180-188, (1983)

**[Connely et coll. (1988)]** – " Three Layer Pipe Coatings for Elevated Temperature", G. CONNELLY, G. GAILLARD, Y. PROVOU, B. CAVALLE, C. LEMAIRE, R. LOCATELLI, *Corrosion and Pipe Protection*, **Vol 12**, p 179,(1988)

**[Cotinaud et coll. (1982)]** – "The effect of water absorption on the electrical properties of glass fibre reinforced epoxy composite", M. COTINAUD, P. BONNIAU, A.R. BUNSELL, *Journal of Materials Science*, **17**, p 867, (1982)

**[Crank (1956)]** – "The Mathematics of Diffusion", J. CRANK, Oxford University Press, p 44, (1956)

**[Crank (1983)]** – "The Mathematics of Diffusion", J. CRANK, Oxford University Press, 2<sup>nd</sup> edition reprinted, (1983)

**[Crocombe et Adams (1981)]** – "Peel analysis using the finite element method", A.D. CROCOMBE, R.D. ADAMS, *Journal of Adhesion*, **Vol 12**, pp 127-139, (1981)

**[Crocombe et Adams (1982)]** – "An Elasto Plastic Investigation of the Peel Test", A.D. CROCOMBE, R.D. ADAMS, *Journal of Adhesion*, **Vol 13**, pp 241-267, (1982)

## D

**[De Nève et Shanahan (1993)]** – "A Study of Water Induced Degradation in an Epoxy Resin", B. De NEVE, M.E.R. SHANAHAN, *Polymer*, **34**, p 5099, (1993)

**[Dewilde et Frolkovic (1994)]** – "The modelling of moisture absorption in epoxies : Effects at the boundaries", W.P. DEWILDE, P. FROLKOVIC, *Composites*, **Vol 25**, n°2, p 119, (1994)

**[Dewimille et Bunsell (1982)]** – "The modelling of hygrothermal ageing in glass fibre reinforced epoxy composites, B. DEWIMILLE, A.R. BUNSELL, *Journal of. Physics D: Applied. Physics*, **15**, p 2079, (1982)

**[Derail et coll. (1997)]** – "Relationship between viscoelastic and peeling properties of model adhesives", C. DERAİL, L. ALLAL, G. MARIN, P. TORDJEMAN, *Journal of Adhesion*, **Vol 61**, pp 123-157, (1997)

**[Deryagin et coll. (1957)]** – "Proceeding of the 2<sup>nd</sup> Int. Congress on Surface Activity" – III, B.V. DERYAGIN, N.A. KROTOVA, V.V. KARASSEV, Y.M. KIRILLOVA, I.N. ALENIKOVA, Butterworth, London, p 417, (1957)

## E

**[Ellis et Karasz (1984)]** – "Interaction of Epoxy Resins with Water : Depression of Glass Transition temperature", T.S. ELLIS, F.E. KARASZ, *Polymer*, **25**, pp 664-669, (1984)

## F

[Fessler et coll. (1983)] – "Cathodic Protection Levels Under disbonded Coatings", R.R FESSLER, A.J. MARKWORTH, R.N. PARKINS, *Corrosion*, **Vol. 39**, n°1, pp 20-25, (1993)

## G

[Galy (1985)] – "Mécanisme de réaction entre un prépolymère époxyde et un durcisseur cyanoguanidine, caractérisation des réseaux obtenus", J. GALY, *Thèse de l'Université C. BERNARD*, (1985)

[Gan et coll. (1994)] – "Cathodic Protection to mitigate External Corrosion of Underground Steel Pipe Beneath Disbonded Coating", F. GAN, Z.W. SUN, G. SABDE, D.T. CHIN, *Corrosion Science*, **Vol 50**, n°10, pp804-816, (1994)

[Gent et Petrich (1969)] – "Adhesion and Viscoelastic Materials to Rigid Substrates", A.N. GENT, R.P. PETRICH; *Proc. Roy. Soc. London*, **A310**, p433, (1969)

[Gent et Schultz (1972)] – "Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Materials", A.N. GENT, J. SCHULTZ, *Journal of Adhesion*, Vol.3, pp 281-294, (1972)

[Gent et Hamed (1975)] – "Peel mechanics", A.N. GENT, G.R.. HAMED, *Journal of Adhesion*, **Vol 7**, pp92-95, (1975)

[Gent et Hamed (1977)] – "Peel mechanics for an elastic plastic adherend", A.N. GENT, G.R.. HAMED, *Journal of Applied Polymer Science*, **vol 21**, pp2817-2831, (1977)

[Gent et Jeong (1985)] – "Contribution of bending energy losses to the apparent tear energy", A.N. GENT, J. JEONG, *International Journal of Fracture*, **29**, p 157, (1985)

[Gent et Kaang (1987)] – "Effect of peel angle upon peel force", A.N. GENT, S.Y. KAANG, *Journal of Adhesion*, **24**, p 173, (1987)

[Guadagno et coll. (1999)] – " Physical ageing of syndiotactic polypropylene, L. GUADAGNO, C. FONTANELLA, V. VITTORIA, P. LONGO, *Journal of Polymer Science, Part B*, **Vol 37**, p 173, (1999)

[Gupta et Drzal (1985)] – *Journal of Applied Polymer Science*, **30**, p 4467, (1985)

## H

[Hammond et coll. (1979)] – "", J.D. Hammond, J.N. HOLUBKA, R.A. DICKIE, *Journal of Coating technology*, **51**, pp 45-49, (1979)

[Handbook of Adhesives (1990)] – "Epoxy Resin adhesives", A. MEATH, *Handbook of Adhesives*, 3<sup>ème</sup> édition, I. SKEIST (1990)

[Handbook of Adhesion (1988)] – " Cathodic Disbondment", J. F. WATTS, *Handbook of Adhesion, Polymer and Science Technologie* (1988)

[Haudin (1991)] – "Mise en oeuvre des polymères", J.M. HAUDIN, cours du CEMEF, ENSMP, (1991)

**[Haudin (1995)]** – "Introduction à la mécanique des polymères, Structure et morphologie des polymères semi-cristallins", J.M. HAUDIN, ed. Institut national polytechnique de Lorraine, p 97, (1995)

**[Hoffman et coll. (1966)]** – "Analysis of the  $\gamma$ ,  $\beta$  and  $\alpha$  Relaxations in Polychlorotrifluoroethylene and polyethylene : Dielectric and Mechanical Properties", J.D. HOFFMAN, G. WILLIAMS, E. PASSAGLIA, *Journal of Polymer Science*, Part C, **14**, pp 173-235, (1966)

## J

**[Jacobs et Jones (1989) a]** – "Diffusion of Moisture in two phase Polymer, Part 1", P.M. JACOBS, F.R. JONES, *Journal of Materials Science*, **24**, p2331, (1989)

**[Jacobs et Jones (1989) b]** – "Diffusion of Moisture in two phase Polymer, Part 2", P.M. JACOBS, F.R. JONES, *Journal of Materials Science*, **24**, p2343, (1989)

**[Jang et coll. (1985)]** – "The Influence of Morphology on the Dielectric and Dynamic Mechanical Behaviour of a Linear Low Density Polyethylene", Y.T. JANG, D. PARIKH, P.J. PHILLIPS, *Journal of polymer Science*; **Vol 23**, pp 2483-2498, (1985)

**[Jenkins (1972)]** – "Polymer Science, A material science handbook", A.D. JENKINS, ed. North-Holland Publishing compagny  
Vol.1, Chap. 4, "Crystallinity" p253, (1972)  
Vol.2, Chap. 13, "Adhesion" p935, (1972)

**[Jonhson (1985)]** – "Contact Mechanics", K.L. JONHSON, *Cambridge University Press*, (1985)

## K

**[Kaelble (1959)]** – " Theory and analysis of peel adhesion : Mechanisms and Mechanics", D.H. KAELBLE, *Trans. Soc. Rheol.*, **III**, pp 161-180, (1959)

**[Kaelble (1960)]** – " Theory and analysis of peel adhesion : Bond stresses and distribution", D.H. KAELBLE, *Trans. Soc. Rheol.*, **IV**, pp 45-73, (1960)

**[Kaelble (1964)]** – " Theory and analysis of peel adhesion : rate temperature dependence of viscoelastic interlayers", D.H. KAELBLE, *Journal of colloids Science*, **19**, pp 413-424, (1964)

**[Mc.Kague et coll. (1978)]** – " Swelling and Glass transition Relations for Epoxy Matrix Material in humid Environnement", E.L. McKAGUE, J.D. REYNOLDS, J.E. HALKIAS, *Journal of Applied Polymer Science*, **Vol 22**, pp 1643-1654(1978)

**[Kamimura et Kishikawa (1998)]** – "Mechanism of cathodic disbonding of three polyethylene-coated steel pipes", T KAMIMURA, H. KISHIKAWA, *Corrosion*, **Vol 54**, n°12, pp 979-987, (1998)

**[Kaplan (1991)]** – M.L. KAPLAN, *Polymer Engineering and Science*, **Vol 31**, pp 689-698, (1991)

**[Kellner (1986)]** – "Laboratory Evaluation of in-ground Cathodic Disbondment of pipeline coatings", J.D. KELLNER, *Materials Performance*, **Vol 6**, pp 2024, (1986)

**[Kendall (1973)]** – "Peel Adhesion of Solid Films, The Surface and Bulk Effects", K. KENDALL, *Journal of Adhesion*, **5**, pp 179-202, (1973)

**[Kendall (1975)]** – "Thin film peeling : The elastic term", K. KENDALL, *Journal of Physics : D*, **Vol 8**, pp1449-1452, (1975)

**[Kinloch (1987)]** – "Adhesion and Adhesives : Science and Technology", A.J. KINLOCH, Ed. *Chapman and Hall*, London (1987)

**[Kinloch et coll. (1993)]** – "A Fracture Mechanics Approach to the Failure of Laminated Materials", A.J. KINLOCH, C.C. LAU, J.G. WILLIAMS, Ed. *Adhesion '93*, pp 72-79 (1993)

**[Kline et coll. (1956)]** – D.E. KLINE, J.A. SAUER, A.E. WOODWARD, *Journal of Polymer Science*, **22**, (1956)

**[Koehler (1984)]** – "The Mechanism of Cathodic Disbondment of Protective Organic Coatings-Aqueous Displacement at Elevated pH", E.L. KOEHLER, *Corrosion Science*, **Vol.40**, n°1; pp 5-8, (1984)

**[Korzhenko et coll. (1999)]** – "Investigation of processes occurring at the metal/polymer coating/electrolyte interface", A.A. KORZHENKO, G.S. SHAPOVAL, A.A. PUD, *Journal of Adhesion*, **Vol.71**, pp 55-80, (1999)

## L

**[Lake et Thomas. (1967)]** – G.J. LAKE, A.G. THOMAS, *Proc. Roy. Soc. London*, **A300**, p108, (1967)

**[Lee et Neville (1967)]** – "Handbook of Epoxy Resins", H. LEE, K. NEVILLE, *Mc Graw Hill*, New York (1967)

**[Le Hui. (1990)]** – "Vieillissement d'un réseau époxy-anhydride", H.M. LE HUY, Thèse ENSAM, (1990)

**[Loukis et Avaras (1991)]** – "The effect of viscoelasticity in the peeling of polymeric film", N.J. LOUKIS, N. AVARAS, *Journal of Adhesion*, **Vol 35**, pp 7-22, (1991)

## M

**[Machado et coll. (2001)]** – "Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting", A.V. MACHADO; J.A. COVAS, M. van DUIN, *Polymer*, **42**, pp3649-3655, (2001)

**[Maggana et Pissis (1999)]** – "Water Sorption and Diffusion Studies in an Epoxy Resin System", C.MAGGANA, P.PISSIS, *Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics*, **Vol 37**, (1999)

**[Massa (1995)]** – "Nocivité des fissures dans le polyéthylène, critères de rupture", F. MASSA, Thèse de l'école Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1995)

**[Maugis et Barquins (1988)]** – "Stick slip and peeling of adhesives tapes", D. MAUGIS, M. BARQUINS, *Adhesion*, **Vol 12**, pp 205-221 (1988)

**[Mercier et coll. (1989)]** – "Comportement des matériaux en traction", J.P. MERCIER, G. ZAMBELLI, W. KURZ, traités des matériaux, introduction à la science des matériaux, 3<sup>e</sup> édition, Presses Polytechniques et universitaires romandes, (1989)

## N

**[N'Guyen et Hubbard (1996)]** – "Unified Model for the Degradation of Organic Coatings on Steel in a Neutral Electrolyte", T. N'GUYEN, J.B. HUBBARD, *Journal of Coatings technology*, **Vol 68**, n°855, pp45-56, (1996)

**[Norme AFNOR A49702]** – "Canalisations enterrées".

## O

**[Oudet (1994)]** – "Polymères, Structure et propriétés, introduction", C. OUDET, Science des matériaux, ed. Masson, p33, (1994)

## P

**[Packham (1992)]** – "The Mechanical Theorie of Adhesion – Changing Perceptions 1925-1991", D.E. PACKHAM, *Journal of Adhesion*, **39**, pp137-144, (1992)

**[Parkins et coll. (1985)]** – "Hydrogen Gas Evolution from Cathodically Protected Surfaces", R.N. PARKINS, A.J. MARKWORTH, J.H. HOLBROOK, R.R. FESSLER, *Corrosion*, **Vol.41**, pp389-397, (1985)

**[Pesetskii et coll. (1998)]** – "Strength of adhesive joints from functionalized polyethylene and metals", S.S. PESETSKII, B. JURKOWSKI, A.I. KUZAVKOV, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **18**, pp 351-358, (1998)

## R

**[Randall et coll. (1986)]** – "Epoxy adhesion to metal", G.S. RANDALL, J.P. BELL, *Advanced Polymer Science Coating*, **Vol 75**, pp 33-71, (1986)

**[Ritter (1982)]** – "", J.J. RITTER, *Journal of Coating Technology*, **54**, pp51-57, (1982)

**[Roche (1991)]** – "Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence", A. ROCHE, *Le Vide, les Couches Minces*, **257**, pp197-230, (1991)

**[de Roover et coll. (1995)]** – "Molecular Characterization of Maleic Anhydride-functionalized polypropylene", B. de ROOVER, M. SCLAVONS, V. CARLIER, J. DEVAUX, R. LEGRAS, A. MOMTAZ, *Journal of Polymer Science, part A : Polymer Chemistry*, **Vol 33**, pp 829-842, (1995)

## S

**[Schultz (1984)]** – "Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers", J.M. SCHULTZ, *PolymerEngineering and Science*, **Vol. 24**, n°10, pp 770-785, (1984)

**[Schultz et coll. (1989)]** – "Surface properties and adhesion mechanisms of graft polypropylenes", J. SCHULTZ, L. LAVIELLE, A. CARRE, P. COMIEN, *Journal of Materials Science*, **24**, pp 4363-4369, (1989)

**[Shanahan et coll. (1980)]** – "The Influence of Spherulitic Size on the Environmental Stress Cracking of Low Density Polyethylene", M.E.R. SHANAHAN, C. CHEN-FARGHEON, J. SCHULTZ, *Makromolecule Chemistry*, **181**, pp 1121-1126, (1980)

**[Shanahan et De Gennes (1986)]** – "Physique des surfaces et des interfaces \_ L'arête produite par un coin liquide près de la ligne triple de contact solide/liquide/fluide.", M.E.R. SHANAHAN, P.G. de GENNES, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences PARIS*, t.302, Série II, **n°8**, (1986)

**[Shanahan (1989)]** – "Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires", M.E.R. SHANAHAN, *Matériaux composites à base de polymères, GFP*, **Vol 7**, p247, (1989)

**[Shanahan (1991)]** - "Adhesion and Wetting : Similarities and differences", M.E.R. SHANAHAN, *Rubber World*, p28, (1991)

**[Shanahan et Michel (1991)]** – "Physical adhesion of rubber to glass : cross-link density effects near equilibrium", M.E.R. SHANAHAN, F. MICHEL, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **11** (3), pp170-176, (1991)

**[Shanahan et coll. (1993)]** – "effets de l'hydrolyse sur la masse d'un polymère reticulé", M.E.R. SHANAHAN, B. De'NEVE, Y.AURIAC, *Compte Rendu de l'Académie des Science PARIS*, t.317, Série II, (1993)

**[Shanahan et Auriac (1998)]** – "Water absorption and leaching effects cellulose diacetate", M.E.R. SHANAHAN, Y. AURIAC, *Polymer*, **Vol 39**, n°5, (1998)

**[Shen et Springer (1976)]** – "Moisture absorption and desorption of composite materials ", C.H. SHEN, G.S. SPRINGER, *Journal Composite Materials*, **Vol 10**, p2, (1976)

**[Shen et Springer (1981)]** – " Moisture absorption and desorption of Composite Materials", C.H. SHEN, G.S. SPRINGER, *Environental effects on composites materials*, ed. G.S. Springer, Technomic p15, (1981)

**[Shi et coll. (2001)]** – "Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion : mechanism of melt grafting", D. SHI, J. YANG, Z.YAO, Y. WANG H. HUANG, W. JING, J. YIN, G. COSTA, *Polymer*, **42**, pp 5549-5557, (2001)

**[Shies et coll. (2001)]** – "Water Crosslinking Reactions of Silane-grafted polyolefin Blends", Y.T. SHIES, H.C. CHUANG, C.M. LIU, *Journal of Applied Polymer Science*, **Vol 81**, pp 1799-1807, (2001)

**[Smith et coll. (1988)]** – "Factor Affecting the cathodic disbonding of Pipe Coatings", H.M. SMITH, M.F. BIRD, R.H. PENNA, *Materials performance*, **Vol 8**, pp19-23, (1988)

**[Steinsmo et Skar. (1994)]** – "Factor Influencing the Rate of cathodic Disbonding of Coatings", U. STEINSMO, J.I. SKAR, *Corrosion Science*, **Vol 50**, n°12, pp934-939, (1994)

**[Stratmann et coll. (1996)]** – "The scanning Kelvin probe, a new technique for the in situ analysis of the delamination of organic coatings", M. STRATMANN, A. LENG, W. FURBETH, H. STRECKEL, H. GEHMECKER, K.H. GROSSE-BRINKHAUS, *Progress in Organic Coatings*, **Vol 27**, pp 261-267, (1996)

## T

**[Tai et Szklarska (1993)]** – "Effect of fillers on the degradation of automotive epoxy adhesives in aqueous solutions, Part I : Absorption of water by different fillers-incorporated automotive epoxy adhesives", R.C.L. TAI, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, *Journal of Materials Science*, **28**, (1993)

**[Tamareselvy et coll. (1991)]** – "Evaluation of DGEBA", K. TAMARESELVY, M.S. SHEELA, V. KALLIYANAKRISHNAN, N. PAL, *Journal of Applied Polymer Science*, **Vol 42**, p 1891(1991)

**[Timoshenko et Goodier (1961)]** – "Théorie de l'élasticité", S. TIMOSHENKO, J.N. GOODIER, *Béranger*, Paris, (1961)

**[Trottignon et coll. (1982)]** – "Précis de matières plastiques", JP. TROTTIGNON, M. PIPERAUD, J. VERDU, A. DOBRACZYNSKI, Afnor, Nathan, 33, (1982).

**[Tsuru et coll. (1998)]** – " Effect of Primer Composition on Cathodic Disbonding Resistance and Adhesion Durability of Three Layers Polyethylene Coated Steel Pipe",S. TSURI, K. TAKAO, K. MOCHIZUKI, *Corrosion* 98, Paper n°497,(1998).

**[Tudorachi et coll. (2000)]** – "Biodegradable polymer blends based on polyethylene and natural polymers. Degradation in soil", N. TUDORACHI, C.N. CASCAVAL, M. RUSU, *Journal of polymer engineering*, Vol 20, n°4, pp 287-304, (2000)

## V

**[van Krevelen (1990)]** – "Properties of Polymers : Their correlation with chemical structure", Elsevier, Amsterdam, (1990)

**[Varga (1992)]** – "Review. Supramolecular structure of isotactic polypropylene", R. VARGA, *Journal of Materials Science*, **27**, pp 2557-2579, (1992)

**[Verdu (1985)]** – "Traité des matières plastiques : Action de l'eau", J. VERDU, *Techniques de l'ingénieur*, A3165, (1985)

**[Verdu (1990)a]** – "Traité des matières plastiques : Vieillissement chimique", J. VERDU, *Techniques de l'ingénieur*, A3150, (1990)

**[Verdu (1990)b]** – "Traité des matières plastiques : Vieillissement physique", J. VERDU, *Techniques de l'ingénieur*, A3151, (1990)

**[Voyutskii (1963)]** – "Autoadhesion and Adhesion of High Polymers", S.S. VOYUTSKII, *Wiley and Sons*, (1963)



## W

[Wake (1982)] – "Adhesion and Formulation of Adhesives", W.C. WAKE, 2<sup>nd</sup> Edition, *Elsevier Applied Science Publishers*, (1982)

[Walter (1986)] – "A critical review of the protection of metals by paints ", G.W. WALTER, *Corrosion Science*, **Vol 26**, n°1, pp 27-38 (1986)

[Ward (1983)] – "Mechanical Properties of Solid Polymer", I.M. WARD, 2<sup>nd</sup> Edition, *Wiley and Sons*, Chichester, (1983)

[Watts et Castle (1983)] – "The application of X-Ray photoelectron spectroscopy to the study of polymer-to-metal adhesion : Part 1", J.F. WATTS, J.E. CASTLE, *Journal of Materials Science*, **18**, pp 2987-3003, (1983)

[Watts et Castle (1984)] – "The application of X-Ray photoelectron spectroscopy to the study of polymer-to-metal adhesion : part 2", J.F. WATTS, J.E. CASTLE, *Journal of Materials Science*, **19**, pp 2259-2272, (1984)

[Watts (1984)] – "The application of X-Ray photoelectron spectroscopy to the study of polymer-to-metal adhesion : part 3", J.F. WATTS, *Journal of Materials Science*, **19**, pp3459-3465, (1984)

[Watts et coll. (1986)] – "The Orientation of Molecules at the Locus of Failure of Polymer coatings on steel", J.F. WATTS, J.E. CASTLE, S.J. LUDLAM, *Journal of Materials Science*, **21**, pp2965-2971, (1986)

[Watts (1989)] – "Mechanistic Aspects of the Delamination of Organic coatings", J.F. WATTS, *Journal of Adhesion*, **Vol.31**, pp73-85, (1989 )

[Williams (1993)] – " Root Rotation and Plastic Work Effects in the Peel Test", J.G. WILLIAMS, *Journal of Adhesion*, **Vol 41**, pp 225-239, (1993)

[de Witt (1993)] – " Organic and Inorganic Coatings", *Corrosion mechanisms in theory and practice*, P. MARCUS, J. OUDAR, Ed. DEKKER, pp 595, (1993)

[Wu (1982)] – "Fracture of Adhesive bond", S. Wu, *Polymer Interfaces and Adhesion*, M. DEKKER (1982)

## X

[Xiao et coll. (1996)] – "Irreversible Interaction Between Water and DGEBA/DDA Epoxy Resin During Hygrothermal Ageing", G.Z. XIAO, M. DELAMAR, M.E.R. SHANAHAN, *Polymer*, (1996)

[Xiao et Shanahan (1997) a] – "Water Absorption and Desorption in an Epoxy Resin with Degradation", G.Z. XIAO, M.E.R SHANAHAN, *Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics*, **Vol 35**, (1997)

[Xiao et Shanahan (1997)b] – "Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing", G.Z. XIAO, M.E.R SHANAHAN, *Polymer*, **Vol 39**, (1997)

## Z

**[Zanni-Deffarges et Shanahan (1993)]** – " Evaluation of adhesive shear modulus in a torsional joint : influence of ageing", M.P. ZANNI-DEFFARGES, M.E.R. SHANAHAN, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **13**, n°1, pp 41-45, (1993)

**[Zanni-Deffarges et Shanahan (1994)]** – "Bulk and interphase effects in aged structural joints ", M.P. ZANNI-DEFFARGES, M.E.R. SHANAHAN, *Journal of Adhesion*, **45**, p245 (1994)

**[Zanni-Deffarges et Shanahan (1995)]** – "Diffusion of water into an epoxy adhesive : comparison between bulk behavior and adhesive joints", M.P. ZANNI-DEFFARGES, M.E.R. SHANAHAN, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **15**, n°3 (1995)

**[Zheng et Morgan (1993)]** – "Synergistic Thermal Moisture Damage Mechanisms of Epoxies and their Carbon Fibers", Q. ZHENG, R.J.MORGAN, *Journal of Composite Materials*, **27**, p 1465 (1993)

**[Zhou et Lucas (1999)]** – "Hygrothermal effects of epoxy resin, Part II : variation of glass transition temperature", J. ZHOU, J.P. LUCAS, *Polymer*, **40**, (1999)